

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

J. ROBIN

Ancien élève de l'Ecole Polytechnique



1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES DÉRIVÉS DU DIARYL-ARYLÉTHINYLMÉTHYLE, GÉNÉRATEUR DES RUBRÈNES. ÉTUDE SPÉCIALE DE L'ACTION DES BASES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *3¹ juillet* Juin 1931 devant la Commission d'examen.

M. Charles FABRY..... *Président.*

M. E. BLAISE.....

M. P. PASCAL..... } *Examineurs.*

IMPRIMERIE

DE L'ATELIER DE CONSTRUCTION DE PUTEAUX

—
1931

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

J. ROBIN

Ancien élève de l'Ecole Polytechnique

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES DÉRIVÉS DU DIARYL-ARYLÉTHINYLMÉTHYLE, GÉNÉRATEUR DES RUBRÈNES. ÉTUDE SPÉCIALE DE L'ACTION DES BASES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Juin 1931 devant la Commission d'examen.

M. Charles FABRY.....	<i>Président.</i>
M. E. BLAISE.....	} <i>Examineurs.</i>
M. P. PASCAL.....	

IMPRIMERIE
DE L'ATELIER DE CONSTRUCTION DE PUTEAUX

—
1931

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyen honoraire . . . M. MOLLIARD.

Profess. honoraires. {
H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
E. HÉROUARD.

Emile PICARD Analyse supérieure et algèbre supérieure.
E. GOURSAT Calcul différentiel et calcul intégral.
G. KÖNIGS Mécanique physique et expérimentale.
P. JANET Electrotechnique générale.
F. WALLERANT Minéralogie.
P. PAINLEVÉ Mécanique analytique et mécanique céleste.
M. CAULLERY Zoologie (Evolution des êtres organisés).
Emile BOREL Calcul des probabilités et Physique mathém.
H. ABRAHAM Physique.
M. MOLLIARD Physiologie végétale.
E. CARTAN Géométrie supérieure.
Gabriel BERTRAND Chimie biologique.
Jean PERRIN Chimie physique.
L. LAPICQUE Physiologie générale.
M^{re} P. CURIE Physique générale et radioactivité.
G. URBAIN Chimie générale.
L. MARCHIS Aviation.
E. VESSIOT Théorie des fonctions et théorie des transformations.

Professeurs {
A. COTTON Physique générale.
J. DRACH Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY Physique.
R. LESPIEAU Théories chimiques.
P. PORTIER Physiologie comparée.
Charles PÉREZ Zoologie.
E. BLAISE Chimie organique.
P.-A. DANGEARD Botanique.
Remy PERRIER Zoologie (Enseignement P. C. N.).
Léon BERTRAND Géologie structurale et géologie appliquée.
E. RABAUD Biologie expérimentale.
G. JULIA Mathématiques générales.
Paul MONTEL Mécanique rationnelle.
V. AUGER Chimie appliquée.
P. WINTREBERT Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSCQ Biologie maritime.
Eugène BLOCH Physique théorique et physique céleste.
A. MAILHE Etude des combustibles.
L. LUTAUD Géographie physique et géologie dynamique.
Henri VILLAT Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB Géologie.
P. PASCAL Chimie minérale.
Léon BRILLOUIN Théories physiques.
E. ESCLANGON Astronomie.
H. BÉNARD Mécanique expérimentale des fluides.
G. MAUGUIN Minéralogie.
L. BLARINGHEM Botanique.

E. PÉCHARD	Chimie (Enseig ^e P. C. N.).	L. JOLEAUD	Paléontologie.
A. GUILLET	Physique.	M. FRÉCHET	Calcul des Probabilités et Physiques mathémat.
M. GUICHARD	Chimie minérale.	M ^{re} RAMART-LUCAS	Chimie organique.
A. MICHEL-LÉVY	Pétrographie.	BÉGHIN	Mécanique théorique des fluides.
A. DEREIMS	Géologie.	FOCH	Mécanique expérimentale des fluides.
A. DENJOY	Calcul différent ^{iel} et intég ^{ral} .	PAUTHENIER	Physique (P. C. N.)
H. MOUTON	Chimie physique.	VILLEY	Mécanique physique et expérimentale.
A. DUFOUR	Physique (P. C. N.).	DE BROGLIE	Théories physiques.
L. DUNOYER	Optique appliquée.	LABROUSTE	Physique du Globe.
M. JAVILLIER	Chimie biologique.	FREUNDLER	Chimie (P. N. C.)
ROBERT-LÉVY	Zoologie.	PRENANT	Zoologie.
A. DEBIERNE	Radioactivité.	P. JOB	Chimie générale.
E. DARMOIS	Physique.	CHRÉTIEN	Optique appliquée.
G. BRUHAT	Physique.		
A. GUILLIERMOND	Botanique (P. C. N.).		
F. PICARD	Zoologie (Evolution des êtres organisés).		

Secrétaire. A. PACAUD.



A la mémoire de

Charles MOUREU.

A Monsieur le Professeur Charles DUFRAISSE.

Sous-Directeur du Laboratoire de Chimie organique du Collège de France,
Professeur à l'École de Physique et Chimie industrielles de la Ville de Paris.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

CHAPITRE PREMIER.

Préparation des Matières premières

PREMIÈRE PARTIE

A. Dérivés acétyléniques	11
<i>a)</i> Paratolylacétylène.	
<i>b)</i> β naphtylacétylène.	
B. Préparation des carbinols	15
C. Préparation des éthers chlorhydriques	16

DEUXIÈME PARTIE

A. Série du diphényl-paratolyléthinylméthyle	19
<i>a)</i> Carbinol.	
<i>b)</i> Diphényl-paraméthylbenzoyléthylène.	
<i>c)</i> Ether oxyde méthylique du carbinol.	
<i>d)</i> Ether oxyde éthylique du carbinol.	
B. Série du diphényl- β naphtyléthinylméthyle	22
<i>a)</i> Ether oxyde méthylique du carbinol.	
<i>b)</i> Ether oxyde éthylique du carbinol.	

CHAPITRE II

Etude des transformations subies par les éthers chlorhydriques sous diverses influences

A. Etude expérimentale	26
<i>a)</i> Série du diphényl-phényléthinylméthyle.	
<i>b)</i> Série du diphényl-paratolyléthinylméthyle.	
<i>c)</i> Série du diphényl-parabromophényléthinylméthyle.	
B. Mécanisme de la transformation	29
<i>a)</i> Série du diphényl-parabromophényléthinylméthyle.	
<i>b)</i> Série du diphényl- β naphtyléthinylméthyle.	
<i>c)</i> Conclusions.	

CHAPITRE III

Les corps chlorés intermédiaires de la formation des rubrènes

A. Série du diphényl-phényléthynylméthyle	36
<i>a)</i> Préparations.	
<i>b)</i> Propriétés.	
<i>c)</i> Dérivés du corps chloré intermédiaire.	
B. Série du diphényl-paratolyléthynylméthyle	48
<i>a)</i> Préparations.	
<i>b)</i> Propriétés.	
C. Série du diphényl-βnaphtyléthynylméthyle	50
<i>a)</i> Préparations.	
<i>b)</i> Propriétés.	
D. Série du diphényl-parabromophényléthynylméthyle	51
<i>a)</i> Préparations.	
<i>b)</i> Corps jaunes.	
<i>c)</i> Corps blancs.	

CHAPITRE IV

Corps arylaminés dérivant du diarylaryléthynylméthyle

PARTIE THÉORIQUE

A. Préparations générales et propriétés des corps azotés.	58
1 ^o Corps jaune.	
2 ^o Corps blanc.	
B. Etude de la constitution des corps azotés.	63
C. Mécanisme de la transformation	70
D. Isomérisation des carbinols acétyléniques	78
E. Conclusions.	82

PARTIE EXPÉRIMENTALE

A. Série du diphényl-phényléthynylméthyle	84
1 ^o Aniline.	
2 ^o Orthotoluidine.	
3 ^o Métatoluidine.	
4 ^o Paratoluidine.	
5 ^o Orthoanisidine.	
6 ^o Paraanisidine.	

	Pages
B. Série du diphenyl-paratolyléthinylméthyle	101
C. Série du diphenyl-βnaphtyléthinylméthyle	104
D. Série du diphenyl-parabromophényléthinylméthyle	106
E. Résumé.	110

CHAPITRE V

Etude de l'action de l'ammoniac et des bases acycliques

A. Dérivés de l'ammoniac.	112
1 ^o Série du diphenyl-phényléthinylméthyle.	
2 ^o Série du diphenyl-paratolyléthinylméthyle.	
3 ^o Série du diphenyl-βnaphtyléthinylméthyle.	
4 ^o Série du diphenyl-parabromophényléthinylméthyle.	
B. Dérivé de la diéthylamine.	131

CHAPITRE VI

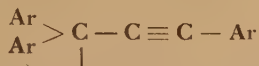
Conclusions	135
-----------------------	-----

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES DÉRIVÉS DU DIARYL-ARYLÉTHINYLMÉTHYLE GÉNÉRATEUR DES RUBRÈNES

ÉTUDE SPÉCIALE DE L'ACTION DES BASES

INTRODUCTION

La structure particulière de la chaîne diaryl-aryléthinylique :

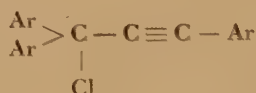


confère aux composés qui la renferment, des propriétés spéciales dont l'étude a fait l'objet de nombreux travaux de la part de MM. Charles MOUREU, Charles DUFRAISSE et leurs collaborateurs. C'est à partir de cette chaîne que se forment les rubrènes, caractérisés, comme on le sait, par l'important phénomène désigné sous le nom « d'oxydabilité réversible » (1).

(1) Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et P. M. DEAN. *Comptes rendus*, t. 182, p. 1584, (1926).

Étant donné l'intérêt que présente l'étude de cette propriété, il était indispensable d'être en possession de méthodes de préparation permettant d'obtenir les rubrènes les plus variés, avec de bons rendements.

La décomposition par la chaleur des éthers chlorhydriques seuls :



premier mode de préparation utilisé, fait apparaître simultanément un grand nombre de corps et la séparation des rubrènes est alors une opération longue et laborieuse.

Le passage d'un éther chlorhydrique au rubrène correspondant est une opération fortement exothermique. Des recherches systématiques ont été faites dans le but de trouver des procédés permettant de modérer cette réaction qui, d'elle-même, prend une allure explosive (1).

La formation de rubrène se faisant, à partir des éthers chlorhydriques, par perte de ClH , il était naturel de songer à enlever cet acide par une base. Certaines bases organiques, utilisées dans ce but, ont amélioré considérablement les rendements; d'autres, au contraire, ont été d'un emploi nettement défavorable (2).

Il était alors intéressant de rechercher exactement quelle pouvait être l'action de ces corps, en général, sur

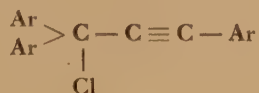
(1) Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et J. ROBIN, *Comptes rendus*, t. 188, p. 1582, (1929).

(2) Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et P. LOTTE, *Bull. Soc. Chim.*, (4), t. 47, p. 218, (1930).

ces éthers chlorhydriques. Ce sont les résultats obtenus dans cette étude, qui font l'objet du présent travail.

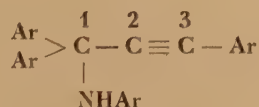
Un certain nombre de composés azotés ont pu être isolés, par action de certaines bases azotées sur les divers éthers chlorhydriques. L'examen des propriétés de ces nouveaux produits nous a permis de mettre en évidence un type nouveau d'isomérisie de dérivés aminés.

En traitant un éther chlorhydrique

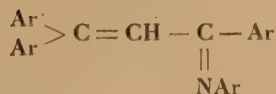


par une base du type H^2NAr , il apparaît deux isomères, l'un incolore, l'autre jaune.

Une étude spéciale de la constitution de ces corps a conduit à attribuer au composé blanc une formule de type acétylénique :

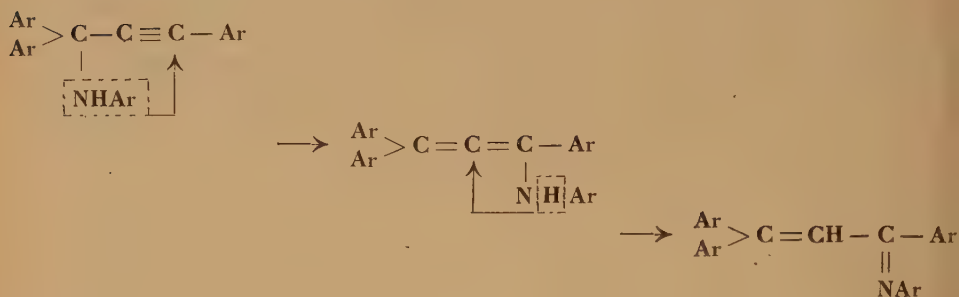


au dérivé jaune, une formule de type cétimine :



La propriété la plus saillante du corps blanc est son isomérisation facile en dérivé jaune, dans certaines conditions. Cette transformation reviendrait, en première approximation, à une migration de 1 en 3 du radical aryl-

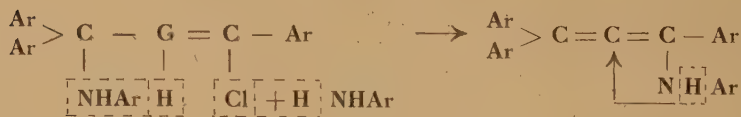
aminé —NHAr, avec réarrangement ultérieur de la molécule :



Cette isomérisation a été étudiée.

Nous avons montré, en premier lieu, qu'il ne s'agit pas d'une migration d'un groupe phényle.

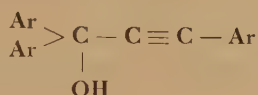
Or, l'étude des conditions de cette transformation montre que ClH est indispensable pour sa réalisation. Nous avons proposé, alors, un mécanisme tenant compte de ce fait d'expérience et par lequel cet acide entre effectivement en réaction, par addition sur la triple liaison du corps blanc primitif et réaction ultérieure suivie des éliminations voulues, suivant le schéma :



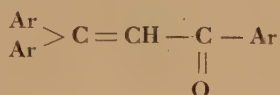
La migration du radical arylaminé ne serait qu'une apparence, elle serait le résultat d'une suite de réactions provenant de l'action, sur le corps blanc, du milieu au sein duquel elle s'effectue.

Un parallèle étroit peut être établi entre cette isomé-

risation et une autre importante déjà connue : celle des carbinols acétyléniques :



en cétones éthyléniques :



Cette transformation s'effectue, elle aussi, en milieu acide. Un mécanisme, analogue à celui proposé pour l'isomérisation des dérivés aminés, peut s'appliquer encore. Plus généralement, nous pouvons envisager un tel mécanisme pour toute transformation d'un dérivé du type carbinol acétylénique, en un dérivé du type cétone éthylénique.

Toutes les bases azotées étudiées ne nous ont pas donné de dérivés azotés dérivant des éthers chlorhydriques. Au contact d'un grand nombre d'entre elles, deux molécules d'éther chlorhydrique s'unissent en perdant une molécule de ClH : la base intervient uniquement pour enlever cette molécule d'acide. Les composés obtenus sont donc encore chlorés. Certains de ces corps ont la propriété de pouvoir se transformer intégralement en rubrène, par perte de ClH . Cette décomposition, très lente à la température ordinaire, est activée par élévation de température.

Nous avons pu constater que ces mêmes produits se forment au cours de la transformation spontanée des

éthers chlorhydriques en rubrènes et que de ce fait, on peut les considérer comme de véritables intermédiaires dans la suite de réactions extrêmement complexes qui, partant des éthers chlorhydriques, aboutit aux rubrènes.

L'examen des résultats obtenus au cours de cette étude nous permettra de rendre compte des possibilités de transformation de la chaîne initiale $(\text{Ar})^2\text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{Ar}$.

Du point de vue pratique, nous en tirerons quelques conclusions sur les meilleures conditions à remplir pour favoriser la production des rubrènes à partir des éthers chlorhydriques : catalyseurs à employer, température de chauffage, etc...

Du point de vue théorique, nous en déduirons également quelques considérations sur le mécanisme de formation de ces hydrocarbures.

L'exécution expérimentale de ce travail a été compliquée par deux difficultés principales : d'une part, l'instabilité de certains corps préparés et, d'autre part, la paresse à cristalliser, manifestée par de nombreux composés.

Il faut éviter d'abandonner les solutions des produits trop longtemps à elles-mêmes, car l'instabilité des corps dans ces conditions est très grande : le contact de certains réactifs, même en traces, suffit à les transformer. Comme, d'autre part, malgré l'insolubilité presque complète des produits dans certains solvants, leur précipitation ne s'effectue qu'après un large amorçage et parfois, après un certain laps de temps, on conçoit que les opérations d'isolement et de purification de certains corps soient rendues parfois délicates ; il en est ainsi pour les corps blancs azotés qui se transforment en corps jaunes

azotés, au cours de leur préparation et de leur purification; il en est de même pour les corps chlorés intermédiaires qui tendent à donner du rubrène dès qu'ils sont en solution.

Nous diviserons le présent travail en six chapitres :

CHAPITRE PREMIER. — Préparation des matières premières.

CHAPITRE II. — Étude des transformations subies par les éthers chlorhydriques sous diverses influences.

CHAPITRE III. — Les corps chlorés intermédiaires de la formation du rubrène.

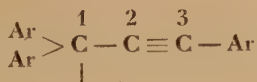
CHAPITRE IV. — Corps arylaminés dérivant du diaryl-aryl-éthynyl méthyle. Étude des transpositions de radicaux dans la chaîne diaryl-aryléthynique.

CHAPITRE V. — Étude de l'action de l'ammoniac et des bases acycliques.

CHAPITRE VI. — Préparation des rubrènes et mécanisme de formation de ces hydrocarbures.

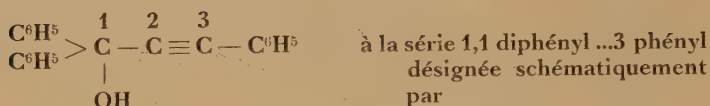
Pour faciliter la nomenclature des divers dérivés issus des carbinols des différentes séries, nous adopterons le mode de représentation suivant :

Nous numérotions les atomes de carbone de la chaîne diarylaryléthynique dans l'ordre suivant :

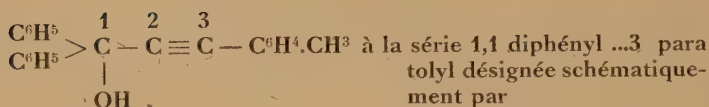
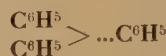


et nous indiquerons seulement la nature des radicaux reliés aux atomes de carbone 1 et 3.

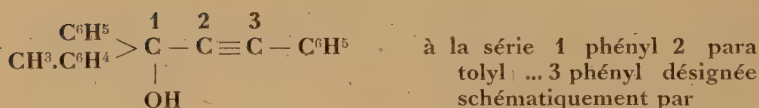
Ainsi, les carbinols indiqués ci-dessous se rattacheront :



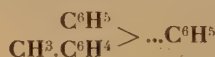
à la série 1,1 diphényl ...3 phényl désignée schématiquement par



à la série 1,1 diphényl ...3 para tolyl désignée schématiquement par



à la série 1 phényl 2 para tolyl ... 3 phényl désignée schématiquement par



Ce travail a été exécuté au Laboratoire de Chimie organique du Collège de France.

C'est avec infiniment de tristesse que je dédie ces recherches à la mémoire de mon premier Maître, le Professeur MOUREU. Quand j'eus l'honneur d'être admis à travailler sous sa direction à un sujet qui lui tenait particulièrement à cœur, je ne me doutais certes pas, qu'un jour si proche, brutalement, il serait arraché à l'admiration et à l'affection de ses élèves. Ce sera pour moi un souvenir inoubliable que celui de son inlassable dévouement dont le dernier témoignage me fut donné par d'ultimes conseils, presque la veille de sa disparition.

Je ne saurais trop remercier M. le Professeur DUFRAISSE, collaborateur intime du Maître, qui, malgré les moments pénibles traversés, n'a jamais cessé de me prodiguer les plus précieux conseils, continuant ainsi, avec tout son cœur et sa grande autorité, l'œuvre inachevée du grand disparu. Qu'il me soit permis de lui en exprimer ici toute ma reconnaissance affectueuse et émue.

Je tiens aussi à exprimer ma gratitude à M. le Professeur DELÉPINE, successeur de Charles MOUREU, d'avoir bien voulu s'intéresser à mes efforts et m'autoriser à achever mon travail dans son laboratoire.

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATIONS DES MATIÈRES PREMIÈRES

Nous consacrerons ce chapitre aux techniques de préparation des différentes matières premières utilisées au cours de cette étude. Nous le diviserons en deux parties.

Dans la première partie, nous indiquerons les améliorations apportées dans les préparations des composés déjà connus.

Dans la deuxième partie, nous étudierons les dérivés des diaryl-aryléthinylcarbinols non encore décrits.

PREMIÈRE PARTIE

Dans toutes les séries étudiées, la suite des opérations aboutissant aux éthers chlorhydriques, point de départ pour les recherches ultérieures, a été toujours la même.

Préparations successives : 1° de dérivés acétyléniques vrais ; 2° des carbinols acétyléniques ; 3° des éthers chlorhydriques de ces carbinols.

A. — Dérivés acétyléniques

Certains dérivés acétyléniques utilisés avaient été obtenus jusqu'ici avec des rendements peu élevés. Nous avons pu, dans une certaine mesure, améliorer ceux-ci,

en étudiant systématiquement les différentes préparations de ces produits. Nous indiquerons, en détail, dans cette partie, les techniques auxquelles nous nous sommes arrêté.

Les dérivés acétyléniques vrais ont été préparés par la méthode générale : action de la potasse alcoolique sur les dérivés halogénés cétoniques obtenus, eux-mêmes, par action de PCl_5 sur les cétones voulues.

L'amidure de sodium ne s'est pas révélé supérieur à la potasse alcoolique : les rendements des préparations sont beaucoup plus faibles et l'apparition de produits visqueux complique les manipulations.

Les rendements dépendent essentiellement du mode opératoire : ils peuvent être très faibles si l'on ne prend pas certaines précautions. Nous signalerons tout particulièrement les points suivants :

En premier lieu, l'emploi de PCl_5 pur est indispensable pour la préparation des dérivés halogénés cétoniques.

Ceux-ci, avant traitement par la potasse alcoolique, doivent être soigneusement séparés des produits phosphorés.

Enfin la concentration de la potasse dans l'alcool doit être bien fixée : si elle est trop faible, il n'y a pas réaction ; si elle est trop forte, des produits étrangers apparaissent.

a) *Paratolylacétylène* $\text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} \equiv \text{CH}$. — Ce dérivé est préparé par action de PCl_5 sur la paratolylméthylcétone $\text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} - \text{CH}_3$, puis réaction de la potasse alcoolique sur les dérivés chlorés obtenus. La technique employée pour la préparation de quantités importantes de produit, a été la suivante :

On place dans un ballon d'un litre, 500 g. de PCl_5 pur.

On ajoute, par petites portions, 320 g. de cétone. La réaction se déclenche avec un abondant dégagement gazeux. On la modère, au besoin, en refroidissant le récipient : la température ne doit pas dépasser 70°.

Quand tout dégagement a cessé, on soumet le résidu de l'opération à une rapide distillation sous vide. Le POCl_3 passe en tête, puis on recueille tout ce qui passe entre 60°-150° sous 15-16 mm. (soit 315 g.). Dans une deuxième rectification, on isole la portion qui distille entre 90°-110° sous 14-15 mm. On obtient ainsi environ 273 g. de dérivés chlorés absolument incolores.

Le traitement de ces dérivés par la potasse alcoolique est effectué ensuite dans un matras en pyrex, muni d'un réfrigérant ascendant, d'une ampoule à brome et d'un agitateur mécanique à joint de mercure.

On place dans le matras 280 g. de potasse grossièrement pulvérisée et 100 cm³ d'alcool. On chauffe doucement au bain d'huile (130° maximum dans le bain d'huile) jusqu'à léger reflux de l'alcool tout en agitant la masse. On verse petit à petit 273 g. de dérivés chlorés. La solution rougit fortement ; l'apparition d'une teinte verte indiquerait la présence de dérivés phosphorés dans des dérivés chlorés mal purifiés. On maintient le chauffage et l'agitation pendant trois à quatre heures. On laisse reposer une nuit. On étend avec une grande quantité d'eau (au moins 1 litre) et épuise à l'éther ; après séchage complet de la solution éthérée et évaporation de l'éther, on distille sous vide.

On obtient ainsi 87 g. de dérivé acétylénique passant entre 65°-67° sous 18 mm. On continue la distillation pour recueillir à part les dérivés chlorés qui n'ont pas réagi : soit dans le cas étudié 87 g.

On recommence sur ces derniers le traitement par la potasse alcoolique, on recueille encore 30 g. de paratolylacétylène et récupère 20 g. de dérivés chlorés. Une troisième opération permet de recueillir à nouveau 9 g. de dérivé acétylénique.

Au total on a ainsi obtenu 126 g. de paratolylacétylène (théorie 210 g.) avec un rendement de 60 %.

Une rectification ultérieure donne 120 g. de produit très pur passant entre 66°-67° sous 18 mm. (Rendement : 57 %).

Il faut remarquer que le dérivé acétylénique est relativement sensible à l'action de la potasse alcoolique ; c'est pour cette raison qu'on ne peut guère prolonger l'action de ce réactif au delà du temps indiqué, sans diminuer le rendement général en tolylacétylène. On est par suite obligé de répéter plusieurs fois le traitement pour transformer complètement les dérivés chlorés.

b) β naphtylacétylène $\beta\text{C}^{10}\text{H}^7 - \text{C} \equiv \text{CH}$. — Ce composé est préparé par action de PCl_5 sur la β naphtylméthylcétone et action de la potasse alcoolique sur les dérivés chlorés formés, suivant la méthode indiquée par LEROY (1). Les rendements obtenus sont moins bons que précédemment. Cela tient d'abord à la difficulté d'avoir des dérivés chlorés bien exempts de produits phosphorés : on ne peut, en effet, les soumettre à une rectification sans les décomposer. De plus, pour la même raison, on ne peut guère récupérer par distillation les dérivés chlorés qui ont échappé à l'action de la potasse alcoolique.

L'action de PCl_5 sur la cétone est conduite comme il

(1) LEROY, *Bull. Soc. Chim.*, t. 7, p. 648 (1892).

a été indiqué ci-dessus pour le paratolylacétylène. Pour avoir une réaction complète il faut chauffer environ deux heures, d'abord vers 60°, puis vers 80°. On chasse complètement, par distillation sous vide, le POCl_3 formé. Pour 30 g. de cétone on a employé 37 g. de PCl_5 (théorie : 40 g.).

Après distillation du POCl_3 , on traite par la potasse alcoolique, dans le même appareil à agitation que celui employé précédemment. Pour 30 g. de cétone initiale, nous avons utilisé une suspension de 40 g. environ de potasse pulvérisée dans 20 cm^3 d'alcool. On chauffe trois heures, à léger reflux de l'alcool, et laisse reposer une nuit.

Après le traitement indiqué précédemment, on distille sous vide et recueille 10 g. de produit brut passant entre 97°-109° sous 1 à 2 mm. Il est indispensable de bien sécher la solution étherée du naphtylacétylène avant de chasser l'éther et de distiller sous vide : quand les produits contiennent une trace d'eau il se forme, en effet, des mousses qui empêchent toute rectification.

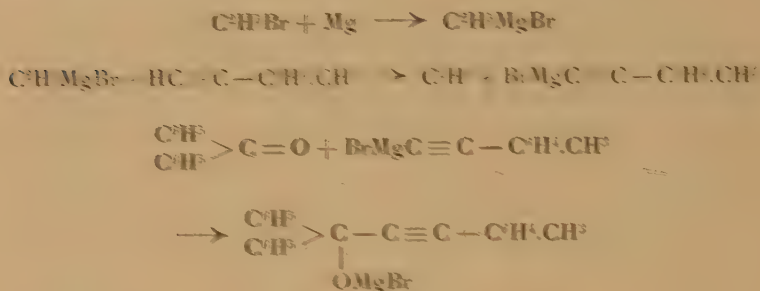
Après une deuxième rectification, on obtient 9 g. de produit passant entre 104°-107° sous 1 à 2 mm. C'est du β naphtylacétylène de point de fusion 36°. Le rendement, calculé à partir de la cétone initiale, est de 35 %. Les résidus de distillation, traités par la potasse alcoolique, n'ont pu donner à nouveau du naphtylacétylène. C'est, sans doute, par suite de la destruction, pendant la distillation sous vide, des dérivés chlorés qui ont échappé à la première action de la potasse.

B. — Préparation des carbinols

Aucune modification notable n'a été apportée aux préparations des carbinols acétyléniques, telles qu'elles

ont été décrites : action d'une diaryléctone sur le bromure d'un arylacétylène magnésien, puis hydrolyse du magnésien ainsi formé (1).

Par exemple pour le diphenyl-paratolyléthynylcarbinol, nous avons utilisé la suite de réactions :



qui, par hydrolyse, donne le carbinol cherché.

C. — Préparation des éthers chlorhydriques

Ces corps ont été obtenus par la méthode déjà décrite (2) : action de PCl_5 sur les carbinols mis en suspension dans l'éther de pétrole (pt. 25°-50°). Il est possible de préparer les éthers chlorhydriques par action directe de l'acide ClH sur la solution alcoolique des carbinols.

Il se forme, en même temps, l'éther-oxyde éthylique du carbinol en quantité plus ou moins grande, suivant la série étudiée. Ce mode de préparation est donc moins avantageux, à première vue, que celui employé habituellement. Néanmoins, dans la série du diphenyl-paratolyléthynylcarbinol $(\text{C}^6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH}) - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}^4\text{CH}^3$ il peut

(1) Ch. MOUREU, Ch. DUFRASSE et C. MACKALL, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. 33, p. 304 (1923); WILLEMART, *Ann. de Chim.*, 10^e série, t. 12, p. 315 (1929).

être commode de préparer l'éther chlorhydrique par cette méthode : il se forme très peu d'éther-oxyde et beaucoup d'éther chlorhydrique (90 %). La séparation de ces deux corps s'effectue facilement, l'éther-oxyde étant très soluble dans l'éther ordinaire, et l'éther chlorhydrique peu soluble dans ce même solvant.

Nous indiquerons pour cette série seulement le mode opératoire utilisé. On dissout le carbinol (10 g.) dans environ 70 cm³ d'alcool ordinaire et on fait arriver bulle à bulle du ClH gaz dans la solution, refroidie et agitée. Au bout de quelques minutes, l'éther chlorhydrique précipite avec un peu d'éther-oxyde. Un amorçage avec des cristaux d'éther chlorhydrique pur facilite l'opération. Il est bon de séparer le précipité dès que son abondance rend l'agitation difficile.

On obtient ainsi 10 g. de précipité : mélange d'éther-oxyde et d'éther chlorhydrique. Par cristallisation dans l'éther ordinaire on obtient 9 g. environ d'éther chlorhydrique pur (Rendement : 90 %). Cette préparation donne de bons résultats à condition d'éviter tout échauffement de la masse et surtout un excès d'acide chlorhydrique, qui, en se fixant sur l'éther chlorhydrique formé, favorise l'apparition de la cétone éthylénique.

On peut aussi opérer en ajoutant directement, d'un seul coup, 1 g. 2 de ClH (dilué dans de l'alcool) dans la solution précédente et en abandonnant pendant une demi-heure, trois-quarts d'heure. Le rendement en éther chlorhydrique est plus faible que précédemment (70-75 %).

Nous avons vérifié que le prodnité obtenu est bien l'éther chlorhydrique. Il a le même point de fusion 130°-131°, le même point de fusion mélangé ; la même transformation en rubrène s'effectue par son chauffage, soit

seul, soit en présence de quinoléine, soit en présence de bicarbonate de soude.

Les analyses d'halogène ont donné :

Substance	AgCl	% Cl trouvé
0 g. 8130	0 g. 3545	10,78
0 g. 6649	0 g. 2910	10,82

Le pourcentage de Cl est voisin du pourcentage trouvé pour l'éther chlorhydrique (¹) 10,58 et 10,83.

Le léger déficit (Cl % calculé pour l'éther chlorhydrique 11,21) provient du fait que cet éther chlorhydrique retient un peu du solvant de cristallisation, qu'on ne peut chasser complètement sans risque de décomposition.

DEUXIÈME PARTIE

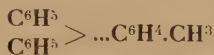
Nous étudierons principalement dans cette partie les éthers-oxydes des carbinols, qui nous seront utiles par la suite. Nous apporterons également quelques compléments aux propriétés de certains corps déjà décrits.

D'une manière générale, les éthers-oxydes se préparent par la méthode déjà employée pour ceux du diphénylphényléthynylcarbinol (²) : action, à froid, sur le carbinol, de l'alcool en présence d'acide sulfurique. La séparation des éthers-oxydes se fait aisément par suite du peu de solubilité de ces produits dans le milieu où ils se forment ; il est nécessaire, pour avoir de bons rendements, d'amorcer la cristallisation avec un germe.

(1) WILLEMART, *Ann. de Chim.*, 10^e série, t. **12**, p. 377 (1929).

(2) Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et H. BLATT, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. **35**, p. 1412 (1924).

A. — Série 1,1 Diphényl ...3 Paratolyl



a) *Carbinol*. — Nous avons trouvé pour le carbinol un point de fusion de 72°-73° (au bain d'acide sulfurique), un peu différent de celui annoncé primitivement ⁽¹⁾ (68°-69°). Néanmoins nous avons pu vérifier l'identité du produit que nous avons préparé avec celui isolé avant nous.

b) *Diphényl-paraméthyl-benzoyléthylène*,



Cette cétone éthylénique, telle qu'elle a été isolée par A. WILLEMART ⁽¹⁾, se présente sous la forme d'aiguilles jaunes, ayant un point de fusion instantanée de 74°-75°. En étudiant, de plus près, la fusion de ce composé, nous avons constaté que le produit fondu se solidifie au-dessus de 74°-75° et fond à nouveau à 94°-95° (bain d'acide). En faisant cristalliser à nouveau le produit, après cette deuxième fusion, nous avons obtenu des cristaux se présentant sous forme de petits rectangles, à peine jaunâtres, n'ayant plus qu'un seul point de fusion 94°-95°.

Nous sommes en présence d'une deuxième forme cristalline de la cétone éthylénique : les solutions de la cétone jaune, amorcées avec un cristal de point de fusion 94°-95° ne cristallisent plus en aiguilles jaunes, mais bien en rectangles très peu colorés. Par contre nous

(1) A. WILLEMART, *Ann. de Chim.*, 10^e série, t. 12, p. 375 (1929).

n'avons pu réussir à faire cristalliser en aiguilles jaunes le corps peu coloré.

La forme fondant à 94°-95° est, du reste, celle que nous avons obtenu d'emblée dans presque toutes les réactions qui aboutissent à la cétone éthylénique : isomérisation du carbinol, hydrolyse des éthers-sels, des éthers-oxydes, etc...

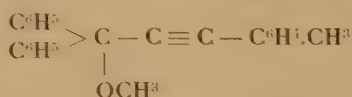
Pour être bien sûr de la constitution du corps de point de fusion 94°-95°, nous avons soumis ce dernier à l'analyse élémentaire :

Analyses

Substance	CO ²	H ² O	H %	C %
0 g. 3763	1 g. 2177	0 g. 2059	6,12	88,26
0 g. 3560	1 g. 1531	0 g. 1951	6,13	88,34
Calculé pour C ²² H ¹⁸ O :			6,08	88,55

Nous sommes donc bien encore en présence de la cétone éthylénique.

c) *Ether-oxyde méthylique.*



Il se prépare suivant la méthode indiquée ⁽¹⁾ à propos des éthers-oxydes du diphenylphényléthinylcarbinol. 5 g. de carbinol sont dissous dans 10 cm³ d'alcool méthylique. On ajoute, petit à petit, en refroidissant, une solution de 2 g. de SO³H² pur dans 10 cm³ d'alcool méthylique. Le liquide jaunit d'abord un peu, puis laisse déposer, en

(1) Ch. MOURET, Ch. DUFRAISSE et H. BLATT, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. 35, p. 1412 (1924).

5 minutes, l'éther-oxyde méthylique. On filtre, lave au bicarbonate de soude, à l'eau.

La purification doit se faire à froid, sinon le produit obtenu est jaunâtre et non blanc. On dissout le corps impur dans l'éther (90 cm³ dans l'exemple indiqué ci-dessus), on ajoute 20 cm³, environ, d'alcool et chasse l'éther sous vide. L'éther-oxyde précipite dans la solution alcoolique. On obtient ainsi 4 g. de produit très pur (Rendement 76 %) de point de fusion 113°-114° (bain d'acide sulfurique).

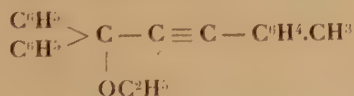
L'éther-oxyde préparé est très peu soluble dans l'alcool ordinaire, dans l'alcool méthylique. Il est plus soluble dans l'éther ordinaire que l'éther chlorhydrique du carbinol. Il est très soluble dans le benzène et le sulfure de carbone.

Par action d'un acide, ClH ou SO₃H², en milieu alcool, il se transforme facilement en cétone éthylénique, tout comme les éthers-oxydes du diphenylphényléthynylcarbinol (1).

Analyses

Substance	H ₂ O	CO ₂	H %	C %
0 g. 2150	0 g. 1234	0 g. 6950	6,38	88,16
0 g. 2095	0 g. 1224	0 g. 6785	6,49	88,32
	Calculé pour C ²³ H ²⁰ O :		6,45	88,41

d) Ether-oxyde éthylique.



On opère exactement suivant la méthode précédente, en remplaçant l'alcool méthylique par l'alcool éthylique.

(1) Ch. MOURET, Ch. DUFRAISSE et H. BLATT, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. 35, p. 1412 (1924).

L'éther-oxyde éthylique, assez peu soluble dans l'alcool, se précipite si l'on a soin de bien amorcer la cristallisation.

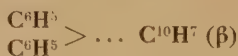
La purification se fait comme précédemment, à froid. On obtient ainsi, à partir de 5 g. de carbinol, 3 g. 5 de produit pur (Rendement : 70 %) de point de fusion 82°-83° (bain d'acide).

La solubilité de l'éther-oxyde éthylique dans l'alcool ordinaire est plus grande que celle de l'éther-oxyde méthylique dans le même solvant. Il est soluble dans l'éther, très soluble dans le benzène.

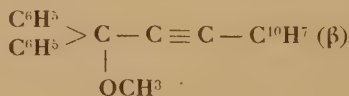
Analyses

Substance	H ² O	CO ²	H %	C %
0 g. 2000	0 g. 1180	0 g. 6392	6,60	87,16
0 g. 2000	0 g. 1230	0 g. 6420	6,88	87,54
	Calculé pour C ²⁴ H ²² O :		6,79	88,29

B. — Série 1,1 diphényl ...3 βnaphtyl



a) Ether-oxyde méthylique.



La méthode de préparation employée est celle indiquée à propos de l'éther-oxyde du carbinol précédent. A partir de 5 g. de carbinol, on a obtenu 2 g. 5 de produit pur de point de fusion 119°-120° (au bain d'acide sulfurique).

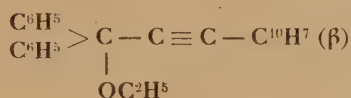
Ce corps est plus soluble dans les solvants ordinaires que l'éther-oxyde correspondant de la série précédente.

Il se transforme facilement en cétone éthylénique : le diphényl-β-naphtoyléthylène (C^6H^5)²C=CH—CO—C¹⁰H⁷, par action d'un acide en milieu alcoolique.

Analyses

Substance	H ² O	CO ²	H %	C %
0 g. 2140	0 g. 1120	0 g. 7070	5,85	90,10
0 g. 2432	0 g. 1272	0 g. 7929	5,85	88,91
	Calculé pour C ²⁷ H ²² O :		5,79	89,63

b) *Ether-oxyde éthylique.*



Ce composé se prépare et se purifie suivant la méthode utilisée dans la série précédente. Le produit brut, jaunâtre, nécessite toujours deux ou trois cristallisations, bien amorcées, pour devenir incolore.

Il est très sensible à l'action des acides : en leur présence, même à froid, il se transforme facilement en cétone éthylénique.

Le point de fusion du produit pur est de 79°-80° (au bain d'acide sulfurique).

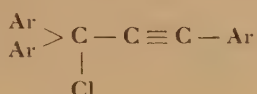
Analyses

Substance	H ² O	CO ²	H %	C %
0 g. 2742	0 g. 1520	0 g. 8969	6,20	89,20
	Calculé pour C ²⁶ H ²⁰ O :		6,12	89,48

CHAPITRE II

TRANSFORMATIONS SUBIES PAR LES ÉTHERS CHLORHYDRIQUES SOUS DIVERSES INFLUENCES

L'instabilité des éthers chlorhydriques des diaryl-aryl-éthynylcarbinols :



a été reconnue, dès le début, par MM. Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et leurs collaborateurs, qui ont préparé ces produits pour la première fois.

Ces corps formant les matières premières initiales de nos études, il était indispensable de rechercher, avant tout travail, quelles étaient les meilleures conditions à remplir pour assurer leur conservation. Nous avons donc entrepris, tout d'abord, l'étude des différents modes de décomposition spontanée des éthers chlorhydriques dans les différentes séries.

Les faits expérimentaux trouvés montrent que l'altération de ces composés est considérablement ralentie dans un milieu privé de ClH et d'humidité. De plus, les résultats obtenus permettent de proposer un mécanisme possible de cette transformation qui, nous le verrons par la suite, présente un certain caractère de généralité.

A. — Etude expérimentale

a) Série 1,1 diphényl ...3 phényl



Nous indiquerons ci-dessous, en détail, les essais qui ont été effectués dans cette série, nous signalerons pour les autres séries étudiées les différences rencontrées avec les faits constatés.

Pour tirer les conclusions convenables d'une pareille étude, nous avons, au préalable, pris la précaution d'utiliser un éther chlorhydrique particulièrement bien purifié, c'est-à-dire soigneusement débarrassé de traces d'alcool ou d'acide.

1° Abandonné à l'air libre, dans un cristalliseur, à l'abri de la lumière mais non de l'humidité, l'éther chlorhydrique se décompose spontanément en libérant de l'acide chlorhydrique. On constate que la décomposition présente un aspect rappelant celui des altérations par moisissure. D'abord, des points d'attaque apparaissent, en différents endroits de la masse, après 24 heures environ d'abandon, puis la transformation s'étend progressivement par taches s'agrandissant rapidement. En 10-15 jours, tout est transformé en une pâte orangée. Celle-ci se solidifie peu à peu (1 mois à 1 mois 1/2); la masse, après complète cristallisation, est constituée par environ 90 à 95 % de diphényl-benzoyléthylène $(\text{C}^6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}^6\text{H}_5$, et environ 10 à 5 % de rubrène $\text{C}^{12}\text{H}^{28}$.

Nous proposerons ci-dessous un mécanisme de ce phénomène.

2^o Abandonné sous vide, dans un exsiccateur à acide sulfurique, l'éther chlorhydrique se décompose avec autant de rapidité que précédemment. Le début de l'altération a lieu, comme ci-dessus, après 24 heures d'abandon. La seule différence est que la pâte orangée, obtenue à la longue, ne cristallise pas, tant qu'elle est laissée à l'abri de l'eau; il suffit de l'abandonner à l'influence de l'humidité atmosphérique pour constater l'apparition de la cétone éthylénique.

3^o Laissé dans un exsiccateur à potasse, avec ou sans vide, l'éther chlorhydrique s'altère beaucoup moins rapidement que dans les conditions précédentes. Un échantillon, bien purifié préalablement, après trois semaines d'abandon, n'était que très légèrement décomposé. Le début de l'altération ne se produit qu'après cinq ou six jours.

Nous avons insisté sur le fait que l'éther chlorhydrique étudié était bien exempt de solvants. Ces derniers semblant activer les transformations, nous avons recherché l'influence qu'ils peuvent avoir sur l'évolution de ces décompositions.

Les premiers auteurs ⁽¹⁾ qui ont décrit ce composé ont observé, immédiatement, que l'alcool accélère considérablement sa transformation en cétone. En étudiant de plus près l'action de ce solvant, nous avons constaté que celle-ci est très faible au début; on peut, par exemple, faire cristalliser de l'éther chlorhydrique pur dans de l'alcool, par chaud et froid, sans noter de transformation appréciable. Mais quand la décomposition est commen-

(1) Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et C. MACKALL, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série. t. 33, p. 939 (1923).

cée, elle s'effectue ensuite de plus en plus vite; c'est l'action de ClH, libéré par l'éther chlorhydrique partiellement décomposé qui produit cette accélération. Nous pouvons, du reste, activer celle-ci considérablement en acidifiant par addition de ClH. L'alcool a donc une influence notable sur la transformation de l'éther chlorhydrique, lorsqu'il est légèrement acide; c'est l'ensemble acide-alcool qui agit comme hydrolysant.

Cette hydrolyse de l'éther chlorhydrique nécessite évidemment l'intervention d'eau. Que se passe-t-il en milieu anhydre?

Dans ces conditions, un autre mode de décomposition est constaté. Nous verrons, dans le chapitre suivant, que l'éther chlorhydrique abandonné, à froid, en milieu éther anhydre, se transforme lentement en rubrène et en un corps chloré qui sera étudié par la suite.

De l'étude ci-dessus, nous tirerons donc la conclusion expérimentale suivante : l'éther chlorhydrique est un corps instable; on ne peut éviter son altération, mais celle-ci sera considérablement ralentie dans un milieu privé de ClH et d'humidité.

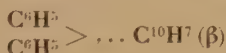
b) *Série 1,1 diphényl ...3 paratolyl*



L'éther chlorhydrique de cette série est beaucoup plus stable que celui de la série précédente. Abandonné à lui-même, à l'air libre, il se transforme très lentement en cétone éthylénique seule.

On le conserve très facilement dans un exsiccateur à KOH.

c) *Séries 1,1 diphényl ...3 βnaphtyl*



et *1,1 diphényl ...3 parabromophényl*



Un peu moins stables que le précédent, mais beaucoup plus que celui de la série du diphényl-phényléthynylcarbinol, les éthers chlorhydriques de ces séries se conservent aisément en présence de KOH.

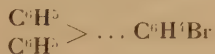
B. — **Mécanisme de la transformation**

D'une façon générale, les acides comme ClH activent considérablement les transformations des éthers chlorhydriques. Il est intéressant de savoir si ces acides interviennent effectivement dans ces réactions, par fixation sur les éthers chlorhydriques et production de corps intermédiaires instables.

Nous avons donc fait agir les acides sur les différents éthers chlorhydriques connus en opérant en milieu anhydre pour éviter les actions secondaires dues à l'humidité.

Des résultats ont été obtenus dans deux séries avec l'acide ClH.

a) *Série 1,1 diphényl ...3 parabromophényl*



On met en suspension de l'éther chlorhydrique dans

de l'éther absolu, puis on fait passer dans le solvant un lent courant de ClH sec.

L'éther chlorhydrique se dissout petit à petit, la liqueur restant incolore : un précipité abondant se produit ensuite, surtout si l'on a soin d'amorcer la cristallisation.

Il arrive parfois que ce précipité n'apparaisse pas : des phénomènes d'halochromie interviennent alors ; la solution devient rouge et ne donne plus aucune précipitation.

Le précipité formé est rapidement séparé des eaux-mères, par filtration, puis lavé plusieurs fois à l'éther absolu. Le rendement en produit brut est de l'ordre de 80 %.

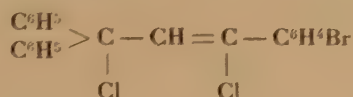
Le corps obtenu est très instable ; il absorbe rapidement l'humidité atmosphérique en se transformant intégralement en cétone éthylénique $(\text{C}^6\text{H}^5)_2\text{C}=\text{CH}\cdot\text{CO}-\text{C}^6\text{H}^4\text{Br}$. Son point de fusion instantanée est d'environ $95^\circ\text{--}100^\circ$.

Nous l'avons soumis à l'analyse. L'attaque a été faite par la KOH alcoolique diluée qui n'enlève pas le Br et le dosage du Cl exécuté par la méthode de Charpentier-Volhard. Les résultats obtenus sont les suivants :

Substance	$\text{NO}^3\text{AgN}, 10$	$\text{SCNAmN}, 10 \times 1.08$	$\text{Cl } \%$
0 g. 3115	25 cm^3	9 cm^3 9	16.29
0 g. 3115	25 cm^3	9 cm^3 6	16.65
		Calculé pour $\text{C}^{21}\text{H}^{14}\text{BrCl}, \text{HCl}$	16.99

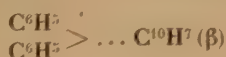
Les écarts constatés proviennent du fait que le produit, très instable, perd facilement son HCl au cours des opérations de purification. La concordance est pourtant suffisante pour que nous puissions conclure à la présence d'un chlorhydrate d'éther chlorhydrique.

La transformation aisée en cétone éthylénique permet de lui attribuer la formule :



HCl s'est fixé sur la triple liaison de l'éther chlorhydrique initial.

b) Série 1,1-diphényl ...3 βnaphtyl



Nous avons pu, dans cette série, préparer un corps analogue au précédent, mais beaucoup plus instable et, par suite, d'un isolement plus difficile. On peut opérer comme il vient d'être indiqué ci-dessus, par l'action directe de ClH sur la solution d'éther chlorhydrique, mais ici l'amorçage est absolument obligatoire. On obtient des cristaux du corps cherché en saturant par ClH gaz, sec, une solution d'éther chlorhydrique dans l'éther absolu. La solution rouge obtenue est mise en tube scellé. La coloration disparaît peu à peu et quelques cristaux d'un corps incolore apparaissent. On se sert de ceux-ci pour amorcer une préparation exécutée par le procédé indiqué précédemment. Les rendements sont très faibles, de l'ordre de 10 % environ.

Le corps obtenu, de point de fusion instantanée voisin de 155°, absorbe rapidement l'humidité pour se transformer en cétone : le diphényl-βnaphtoyléthylène :

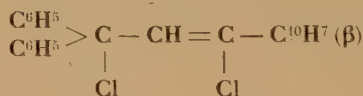


Une analyse a donné les résultats suivants (attaque par KOH alcoolique dilué et dosage de Cl par la méthode Charpentier-Volhard) :

Substance	NO ³ AgN/10	SCNAmN/10	Cl %
0 g. 2995	25 cm ³	10 cm ³ 5	17,17
	Calculé pour C ²⁵ H ¹⁷ Cl, HCl		18,20

Le déficit provient certainement des pertes de ClH au cours de la manipulation, le corps étant très sensible à l'action de l'humidité.

Nous pouvons néanmoins conclure, comme précédemment, que nous sommes en présence d'un corps résultant de la fixation de ClH sur la triple liaison de l'éther chlorhydrique et attribuer à ce composé la formule :



c) *Conclusions.* — Nous avons donc pu mettre en évidence, dans deux séries, des corps, très sensibles à l'humidité, résultant de l'action de ClH sur l'éther chlorhydrique.

De tels composés doivent certainement pouvoir se former dans les autres séries, mais leur instabilité ne nous a pas permis de les isoler; nous pouvons admettre aisément que leur formation possible est un fait général.

Ces corps se formeront chaque fois que de l'acide ClH libre se trouvera en présence d'éther chlorhydrique.

Au contact d'humidité, ils s'hydrolyseront très facilement en céthone éthylénique. Leur production intermé-

diaire rend bien compte de l'influence que peut avoir l'acide ClH sur la facilité d'hydrolyse de l'éther chlorhydrique en présence de cet acide.

Une trace d'acide suffit à déclencher une décomposition qui, ainsi qu'on le constate, s'accélère d'elle-même une fois amorcée. En effet, dès qu'une trace de ClH s'est fixée sur l'éther chlorhydrique, le corps dichloré se forme; celui-ci s'hydrolyse, en libérant à son tour de l'acide. Ce dernier agira ensuite sur l'éther chlorhydrique inaltéré et la réaction se poursuivra de plus en plus rapidement, la quantité de ClH allant en augmentant.

D'autres acides, comme SO^2H^2 , ont une action probablement analogue à celle de ClH et nous voyons ainsi, d'une façon générale, par quel mécanisme l'action combinée d'un acide et de l'eau transforme rapidement l'éther chlorhydrique en cétone éthylénique.

Pour assurer la conservation du produit, nous devons donc nous placer à l'abri de l'acidité d'abord et de l'humidité ensuite. Le mode de conservation trouvé le meilleur, exsiccateur à potasse, répond bien à ces desiderata.

Il faut remarquer que nous ne pouvons guère empêcher complètement toute transformation de l'éther chlorhydrique. Celui-ci est, en effet, un corps instable qui tend à perdre de l'acide ClH. Il suffit qu'en un point de la masse cette décomposition commence pour que se déclenchent les réactions suivant le processus indiqué.

Le mode de conservation employé doit donc enlever non seulement le ClH dû à une impureté, mais aussi l'acide qui se forme inévitablement, par décomposition spontanée du produit.

La formation transitoire du chlorhydrate d'éther chlorhydrique rend compte de l'aspect particulier que présente

l'altération spontanée de l'éther chlorhydrique abandonné à lui-même.

Le ClH libéré en un point de la masse, par décomposition spontanée d'un peu de produit, se fixe sur la portion voisine du point de décomposition et par le mécanisme indiqué ci-dessus, la transformation se poursuit de proche en proche et de plus en plus rapidement; nous avons bien l'explication de l'aspect du phénomène tel que nous l'avons signalé : décomposition se propageant à la manière d'une moisissure.

CHAPITRE III

LES CORPS CHLORÉS INTERMÉDIAIRES DE LA FORMATION DES RUBRÈNES

Nous avons signalé, dans un travail antérieur ⁽¹⁾, l'existence dans la série du diphényl-phényléthynylcarbinol, d'un corps chloré pouvant être considéré comme un véritable intermédiaire dans la transformation de l'éther chlorhydrique en rubrène. Il résulte de l'union de deux molécules d'éther chlorhydrique avec perte d'une molécule de ClH .

Nous avons été contraint de nous occuper à nouveau de ce composé, à l'occasion de l'action des bases. Un grand nombre d'entre elles donne, en effet, ce même corps, lorsqu'elles sont mises en contact avec l'éther chlorhydrique; elles semblent, en première approximation, n'avoir pour effet que de jouer un rôle passif, celui d'accepteur d'acide. La molécule de ClH , libérée par union spontanée de deux molécules d'éther chlorhydrique, est retenue par la base, qui évite ainsi les réactions accessoires provenant d'une fixation ultérieure de ClH sur les produits de réaction.

Fait extrêmement curieux : au contact des solutions

(1) Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et J. ROBIN, *Comptes rendus*, t. **188**, p. 1582 (1929).

aqueuses de certaines bases, on n'obtient ni la cétone éthylénique, ni les dérivés de celle-ci, alors que ces derniers apparaissent aisément en solution alcoolique.

D'autres composés, susceptibles de fixer ClH , ont les mêmes effets : composés éthyléniques, par exemple. Le corps chloré intermédiaire peut, de cette manière, être préparé de façon plus commode que par décomposition de l'éther chlorhydrique seul.

Les résultats trouvés ont été étendus à d'autres éthers chlorhydriques.

Le présent chapitre sera consacré aux modes de préparation et aux propriétés des corps chlorés ainsi obtenus.

A. — Série 1,1 Diphenyl ... 3 Phényl



Dans cette série divers procédés permettent d'obtenir le corps chloré blanc, de point de fusion instantanée $215^\circ\text{--}217^\circ$ (au bloc Maquenne). Les préparations donnent toujours un produit mélangé d'une proportion plus ou moins grande de rubrène, qu'il n'est pas souvent commode de séparer. Aussi doit-on s'efforcer d'orienter la réaction dans un sens tel, que cet hydrocarbure apparaisse toujours en petite quantité.

Nous diviserons les modes d'obtention en deux catégories : opérations s'effectuant : 1° à partir de l'éther chlorhydrique seul ; 2° en présence de bases. Dans chaque catégorie, nous distinguerons les opérations se faisant à la température du laboratoire (vers $15^\circ\text{--}20^\circ$) et celles s'effectuant, à chaud, vers $60^\circ\text{--}80^\circ$.

Les opérations faites à froid donnent toujours un pro-

duit beaucoup plus pur que celles effectuées à chaud; l'élévation de température le transformant très facilement en rubrène. Il y a également avantage à utiliser un solvant, dans lequel le corps chloré soit très peu soluble, afin qu'il précipite le plus rapidement possible. Dans ces conditions, son apparition est malheureusement très longue : de l'ordre de quelques mois.

a) Préparations

1° A partir de l'éther chlorhydrique seul

α) OPÉRATION A TEMPÉRATURE ORDINAIRE

Par décomposition spontanée de l'éther chlorhydrique, en solution étherée, à l'abri de l'humidité, on peut obtenir le corps cherché avec de bons rendements. Il faut prendre de grandes précautions contre l'humidité sinon la préparation donne surtout de la cétone éthylénique $(C^6H^5)_2C=CH-CO-C^6H^5$.

Le mode opératoire utilisé a été le suivant : on place de l'éther absolu et du sodium en fils, dans un ballon bien sec, muni d'un réfrigérant descendant. Ce dernier aboutit à un séparateur à deux branches, dont l'une débouche dans un ballon vide, sec, l'autre dans un tube sec, destiné à être scellé, renfermant l'éther chlorhydrique à traiter. Tout l'appareil communique avec l'extérieur par un tube à P_2O_5 . Quand tout dégagement d'hydrogène a cessé, on distille au bain-marie la plus grande partie du solvant, de façon à bien sécher l'appareil. On distille ensuite dans le tube contenant l'éther chlorhydrique, la quantité d'éther nécessaire pour tout dissoudre. On scelle le plus rapidement possible.

On abandonne ensuite le tube à l'obscurité. Si l'opération a été bien conduite, il ne doit pas se déposer de cétone éthylénique (au bout de deux ou trois jours). Au bout de quatre mois environ, 60 à 70 % d'éther chlorhydrique sont transformés en un mélange de rubrène et de corps blanc chloré qui se déposent tous deux en gros cristaux. Si l'on a pris soin d'amorcer avec quelques cristaux de corps chloré pur, avant le scellement du tube, on obtient fort peu de rubrène (2 à 3 %). Sans cette précaution, certaines opérations peuvent aboutir à du rubrène seul.

La séparation des deux corps s'effectue assez facilement en triant les cristaux à la pince. On obtient ainsi 50 % de produit à peu près pur.

Les liqueurs-mères concentrées laissent déposer une résine orangée que nous n'avons pu faire cristalliser. Abandonnée à elle-même, elle libère du ClH en abondance, puis, au bout de deux ou trois jours, la cétone éthylénique apparaît par suite de l'action de l'humidité atmosphérique.

Il faut noter que l'acide ClH, libéré par la formation du rubrène et du corps chloré, semble se fixer sur les produits non encore transformés. Nous reviendrons sur ce point dans le dernier chapitre.

Purification. -- Toutes les opérations de purification doivent être exécutées à froid, et le produit séparé le plus vite possible de ses solutions; le corps chloré se transforme, en effet, assez rapidement en rubrène lorsqu'il est dissous dans un solvant; la vitesse de transformation étant considérablement augmentée quand la température s'élève.

On dissout le produit impur dans le sulfure de carbone, à froid; on concentre à tout petit volume; un peu de corps précipite. On étend avec de l'éther ordinaire, le composé cherché précipite et le rubrène reste en solution. Après quelques cristallisations dans le sulfure de carbone et lavage à l'éther, on obtient un corps parfaitement incolore; le rubrène, formé en cours d'opération, reste en solution.

Il y a lieu de remarquer que la solubilité du dérivé dans le sulfure de carbone est assez notable, aussi peut-on en récupérer une certaine quantité dans les eaux-mères.

β) OPÉRATION A CHAUD

En chauffant vers 70°-71° l'éther chlorhydrique seul, on peut, au bout d'un certain temps de chauffage, isoler environ 15 à 20 % de corps blanc chloré. Cette préparation, assez délicate à conduire, donne un produit assez long à purifier par suite de la grande quantité de rubrène formé.

2° A partir de l'éther chlorhydrique, en présence de bases

α) OPÉRATIONS A TEMPÉRATURE ORDINAIRE

Action de l'ammoniaque sur une solution éthérée d'éther chlorhydrique. — On place dans un flacon une solution d'éther chlorhydrique dans l'éther ordinaire et une solution ammoniacale concentrée. On bouche le flacon et on l'abandonne à l'abri de la lumière. La solution éthérée rougit progressivement et laisse déposer, petit à petit, le corps blanc chloré. Au bout d'un mois à un mois et demi, 50 % d'éther chlorhydrique sont transformés. On sépare

alors le corps obtenu, après lavage, on le purifie comme il a été indiqué ci-dessus.

Si on laisse l'opération en route, le rubrène apparaît en quantité de plus en plus grande (3 mois) et enfin précipite seul (1 an).

Action de bases organiques sur la solution éthérée d'éther chlorhydrique. — De nombreuses bases agissent à froid, comme il vient d'être mentionné pour l'ammoniaque. Les bases primaires sont, en général, peu favorables à l'obtention de ce corps car des dérivés azotés apparaissent. Les bases secondaires permettent souvent sa précipitation. Les bases tertiaires donnent surtout du rubrène et très peu de corps chloré intermédiaire.

Les trois bases, monométhylamine, diéthylamine et triméthylamine, en solution aqueuse, donnent, par action de la solution éthérée d'éther chlorhydrique, le corps blanc chloré avec un rendement de l'ordre de 50 % après trois jours de réaction (opérations faites sur 0 g. 2 d'éther chlorhydrique).

La pyridine, la pipéridine, la quinoléine permettent l'obtention d'un peu de dérivé blanc chloré, avec de faibles rendements.

Action de quelques dérivés éthyléniques. — En abandonnant une solution d'éther chlorhydrique dans le styrolène ou le pinène, nous avons constaté également l'apparition lente du dérivé chloré.

3) OPÉRATIONS A CHAUD

Action de la solution ammoniacale. — On chauffe à 75°, dans un matras Pyrex, pourvu d'un réfrigérant ascendant et d'un agitateur mécanique, une solution d'ammoniaque

concentrée contenant en suspension l'éther chlorhydrique à traiter (5 g. par exemple). On fait passer dans la solution un courant de gaz NH_3 , pour maintenir, à peu près constante, la concentration en cette base.

Quand l'éther chlorhydrique est fondu, on abaisse la température à 70° et on agite vivement tout en faisant passer un lent courant de NH_3 . La masse devient orangée, puis rouge. Après deux heures de chauffage avec la quantité indiquée, on arrête l'opération. On décante, lave à l'eau le mieux possible et sèche sous vide. On dissout dans l'éther. Après amorçage, le corps blanc précipite, plus ou moins mélangé de rubrène. Le rendement de l'opération est variable, il est possible d'atteindre 60 % dans les bonnes opérations.

Les eaux-mères contiennent encore de l'éther chlorhydrique que l'on peut récupérer.

Action du bicarbonate de soude. — L'éther chlorhydrique est mélangé intimement, par broyage au mortier, avec la quantité de bicarbonate de soude nécessaire pour enlever une demi-molécule de ClH (environ 0 g. 5 pour 2 g. d'éther chlorhydrique). Des essais systématiques ont montré que ces proportions sont à observer.

On place la poudre obtenue dans un tube à essai. On chauffe au bain-marie vers 70° - 75° ; après la fusion du produit, la température est ramenée à 65° - 67° . La masse rougit légèrement et se boursouffle. L'opération est arrêtée au bout du temps nécessaire, dépendant de la quantité d'éther chlorhydrique mise en réaction. Des essais systématiques ont montré que pour 1 g. il faut chauffer environ trois heures, pour 2 g. environ quatre heures. Quand l'opération est terminée, on traite le produit rougeâtre

obtenu par de l'éther ordinaire. On sépare par filtration le précipité de carbonate de soude et de ClNa . La solution, amorcée, laisse déposer ensuite le corps blanc cherché en 15 à 20 minutes. Le rendement est de l'ordre de 40 % en corps pratiquement exempt de rubrène.

Les liqueurs-mères, après évaporation du solvant, peuvent être traitées à nouveau par le bicarbonate de soude, ce qui permet de récupérer 10 à 15 % de corps, mélangé d'un peu de rubrène.

Action de la diéthylamine. — Nous indiquerons, enfin, un mode de préparation applicable seulement dans cette série : action de la diéthylamine en solution alcoolique. Dans d'autres séries, il apparaît dans ces conditions le dérivé azoté, comme nous le verrons au chapitre V.

Le mode opératoire utilisé a été le suivant : dans l'alcool tiédi vers 50° - 60° , on projette l'éther chlorhydrique. Ce corps se dissout ; puis on verse petit à petit la diéthylamine. La teinte de la solution alcoolique, d'abord jaunâtre, devient ensuite verte. Par refroidissement, rien ne se précipite, même pas l'éther chlorhydrique qui, en l'absence de diéthylamine, reprécipiterait avec facilité de la solution alcoolique.

Celle-ci, amenée à sec, sous vide, est reprise par l'éther de pétrole. Le résidu insoluble est constitué par un peu de cétone éthylénique et du chlorhydrate de la base.

La solution éther de pétrole, abandonnée à elle-même, laisse déposer en 5 à 6 heures le dérivé chloré de point de fusion 217° . Le rendement est de l'ordre de 60 % (opération effectuée sur 3 g. d'éther chlorhydrique). Nous verrons plus loin, chapitre VI, une explication de ces

faits constatés, que nous n'avons pu répéter dans les autres séries.

b) Propriétés

Le corps étudié cristallise en petits rectangles incolores, ayant un point de fusion instantanée de 215°-217° au bloc Maquenne.

Il est très peu soluble dans l'éther. Peu soluble dans l'alcool, il se transforme, quand il est en solution dans ce solvant, en perdant l'acide ClH. Il est assez soluble dans le benzène et le sulfure de carbone.

La principale propriété de ce composé est sa transformation aisée en rubrène.

La vitesse de transformation, quand il est en solution, dépend du solvant et de la température. Très faible avec l'éther, faible avec le sulfure de carbone, elle est beaucoup plus grande dans l'acétone et le benzène. Une augmentation de température l'accélère notablement.

Chauffé seul, à l'état solide, il perd ClH et donne du rubrène, sans résines, ni produits accessoires. La transformation, très nette, est intégrale. Si l'on prend la précaution de chauffer à une température légèrement inférieure à 180°, on constate que la transformation s'effectue sans que le produit fonde.

Par ébullition avec l'alcool éthylique, ce corps se transforme en un mélange de produits non chlorés. Ce mélange contient surtout un corps blanc, cristallisant en forme de losanges, accompagné d'une petite quantité d'un autre, cristallisant en forme de bâtonnets, et d'un peu de rubrène. Ces corps seront étudiés plus loin.

Analyse et cryoscopie. Dosage du Cl. — L'attaque est

effectuée par la chaux et le dosage de l'halogène par la méthode de Charpentier-Volhard.

Substance	Nombre de cm^3 de NO^3Ag N/10	Nombre de cm^3 de $SCNAm$	Cl %	
0 g. 3268	25	17,75	} N/10 × 1,087	6,21
0 g. 3098	25	18		6,22
0 g. 9500	25	7,9	} N/10 × 1,080	6,16
0 g. 6419	25	12,8		6,19
Calculé pour $C^{42}H^{28}$, HCl :				6,24

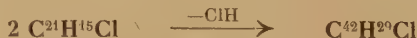
La cryoscopie de ce composé est rendue délicate par suite du fait que le corps relativement soluble dans le benzène, à la température ordinaire, précipite facilement de sa solution au moment du refroidissement, vers 4°-5°.

Divers essais de solubilité dans ce solvant ont permis d'effectuer, avec sécurité, les cryoscopies suivantes :

Substance	Solvant	Abaissement	Poids moléculaire trouvé
1 g. 0124	58 g. 30	0°191	455
0 g. 5791	58 g. 30	0°088	564
Calculé pour $C^{42}H^{28}$, HCl :			568,5

D'autres solvants, acide acétique, nitrobenzène, bromoforme, etc... ont été essayés sans succès, le corps étudié étant très peu soluble dans ces solvants, à froid.

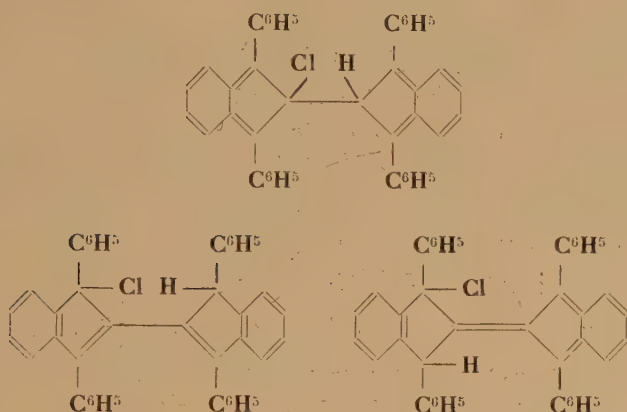
Constitution. — L'analyse et la cryoscopie indiquent que le corps étudié peut être considéré comme résultant de l'union de deux molécules d'éther chlorhydrique avec départ d'une molécule de ClH :



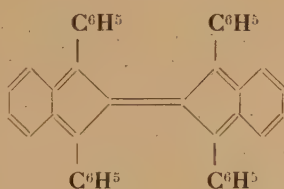
La facilité de transformation en rubrène de ce nouveau composé, le rendement élevé de cette opération et

aussi l'absence de phénomène thermique important pendant la réaction, conduisent à penser que sa constitution est très voisine de celle du rubrène et doit posséder le squelette caractéristique de cet hydrocarbure.

Trois formules sont alors possibles :



Il suffit d'enlever ClH et de déplacer convenablement les doubles liaisons pour obtenir la formule du rubrène, sans modification du squelette :



Nous verrons, au dernier chapitre, un mode de formation possible de ce corps chloré. Aucun fait d'expérience précis ne nous permet de faire un choix entre ces trois formules.

c) Dérivés du corps chloré intermédiaire

Par action de l'alcool éthylique sur le corps chloré, nous avons obtenu de nouveaux produits. Nous indiquons sommairement ci-dessous les préparations et les propriétés fondamentales de ces produits.

1^o *Préparation.* — En chauffant le corps chloré dans l'alcool, à l'ébullition, pendant 25 à 30 minutes, on constate que le solvant devient légèrement orangé.

On obtient, après séparation du liquide, un mélange de deux corps : 95 % environ d'un corps cristallisant en losanges incolores, 2 à 3 % d'un autre cristallisant en bâtonnets, le reste est constitué par une résine rouge contenant un peu de rubrène.

Séparation. — La séparation des deux corps et leur purification sont des opérations assez pénibles ; le corps en losanges se transformant lorsqu'il reste trop longtemps en contact avec un solvant chaud.

En opérant à froid, on peut isoler une certaine quantité de corps en losanges, pur. Nous avons adopté la méthode suivante :

On traite le mélange par un peu de CS_2 . Le corps en bâtonnets étant beaucoup moins soluble que l'autre peut être séparé, en grande partie, par filtration ; l'autre, beaucoup plus soluble, passe en solution. On concentre celle-ci à froid, sous vide, à tout petit volume. Le précipité, formé par un mélange des deux corps, est séparé et mis à part pour être traité à nouveau. La solution est additionnée d'un grand volume d'acétone. Le corps en losanges précipite à peu près seul. Par lavage à l'acétone, on obtient un produit parfaitement blanc, avec un rendement de l'ordre de 60 %.

Les eaux-mères contiennent encore une notable proportion de corps en losanges. On les amène à sec et on recommence le traitement indiqué avec CS_2 . Le produit obtenu, rougeâtre, doit être purifié à part.

2° *Propriétés du corps en losanges.* — Son point de fusion instantanée, au bloc Maquenne, est de 214° - 215° .

Très soluble dans le benzène, le sulfure de carbone, moins soluble dans la ligroïne et l'acétone à froid, il se dissout bien à chaud dans ces solvants.

Ce corps assez stable à l'état solide, se transforme lorsqu'il est en solution : il donne des résines rouges renfermant du rubrène. La transformation est accélérée par l'augmentation de température.

Par chauffage, sans précautions, il se transforme en une résine rouge incristallisable.

Des essais systématiques ont montré qu'après un chauffage à 185° , pendant trois quarts d'heure, on pouvait isoler 70 % d'un mélange de rubrène et d'un peu de corps en bâtonnets identique au corps obtenu ci-dessus.

Constitution. — Ce corps n'est pas chloré. Les analyses de C et H ont donné les résultats suivants :

Substance	CO_2	H_2O	C %	H %
0 g. 1951	0 g. 6535	0 g. 1037	91,36	5,94
0 g. 2041	0 g. 6813	0 g. 1099	91,04	6,02
Calculé pour $\text{C}^{42}\text{H}^{28}\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$:			91,31	5,92

Cryoscopie dans le benzène

Substance	Solvant	Abaissement	Poids moléculaire
0 g. 3789	60 g. 60	0°052	601
0 g. 8036	60 g. 60	0°123	539
Calculé pour $\text{C}^{42}\text{H}^{28}\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$:			578

Nous sommes probablement en présence d'un corps provenant du remplacement du Cl du corps chloré intermédiaire par le radical OC^2H^5 .

3° *Propriétés du corps en bâtonnets.* — C'est un produit non chloré, de point de fusion de 284° - 285° . Très stable, il se conserve sans altération. Il est un peu soluble dans l'éther, le benzène, le sulfure de carbone, presque insoluble dans l'alcool.

Ce corps étant obtenu en petite quantité n'a pu être étudié. Nous avons pu, néanmoins, effectuer deux analyses qui donnent une idée de sa constitution.

Substance	CO^2	H^2O	C %	H %
0 g. 2268	0 g. 7573	0 g. 1117	91,06	5,51
0 g. 1887	0 g. 6291	0 g. 0943	90,92	5,60
Calculé pour $\text{C}^{42}\text{H}^{28}, \text{H}^2\text{O}$:			91,60	5,49

Cryoscopie dans le benzène

Substance	Solvant	Abaissement	Poids moléculaire.
0 g. 2580	56 g. 90	0°030	615
Calculé pour $\text{C}^{42}\text{H}^{28}, \text{H}^2\text{O}$:			532

On peut penser être en présence d'un corps obtenu par le remplacement du Cl du corps chloré par le radical OH.

B. — Série 1,1 diphenyl ... 3 paratolyl



a) *Préparation.* — Toutes les méthodes de préparation du corps blanc chloré, signalées ci-dessus, ont été essayées dans cette série.

Seule l'action, à froid, d'une solution aqueuse ammoniacale sur la solution étherée d'éther chlorhydrique, nous a permis d'isoler quelques cristaux d'un corps chloré blanc.

Cette action est malheureusement très lente. Après un an de réaction, une notable partie d'éther chlorhydrique est encore inaltérée. A partir de 5 g. d'éther chlorhydrique, nous avons pu séparer 0 g. 5 d'un mélange de rubrène et de corps blanc chloré. Les cristaux de rubrène formés sont assez volumineux pour pouvoir être séparés à la pince, des cristaux blancs recherchés; on a obtenu ainsi 0 g. 1 à 0 g. 2 de dérivé chloré pur de point de fusion de 239°-242°.

Les difficultés rencontrées dans l'obtention de ce corps proviennent certainement du fait de la stabilité relativement grande de l'éther chlorhydrique de cette série. L'élévation de température et l'augmentation du temps de réaction, qui pourraient accélérer la réaction de décomposition de cet éther sont néfastes au corps chloré qui se décompose au fur et à mesure de sa formation, comme nous l'avons vérifié.

b) *Propriétés.* — Son point de fusion est 239°-242°, au bloc Maquenne.

Ce corps obtenu en très petite quantité n'a pu être étudié. Son analyse et sa cryoscopie n'ont pu être faites.

Nous pensons néanmoins, par analogie, être en présence du corps chloré intermédiaire de cette série, par suite du fait que, chauffé à 180°-190°, il donne intégralement le diméthylrubrène, sans résines ni produits accessoires.

C. — Série 1,1 diphényl ... 3 βnaphtyl



a) *Préparation.* — Comme dans la série précédente, seule l'action de la solution ammoniacale sur la solution étherée d'éther chlorhydrique, nous a permis d'arriver à un résultat. Mais ici, précipite un mélange de deux corps chlorés, l'un blanc, l'autre jaune.

La durée de l'opération est d'environ six mois; les premiers dépôts apparaissent après deux à trois mois.

Le précipité obtenu est très peu soluble dans les solvants usuels, seul le sulfure de carbone dissout un peu, à froid, le corps chloré blanc (0 g. 2 dans 100 cm³ de solvant). Comme dans les autres séries, il faut effectuer à froid, la dissolution du corps et l'évaporation du solvant, sinon du rubrène apparaîtrait en grande quantité au cours des opérations de purification.

En épuisant avec le CS² le précipité obtenu après lavage à l'eau, on peut séparer à peu près tout le corps blanc formé qui passe en solution. Il reste alors le corps jaune extrêmement peu soluble.

Le corps blanc obtenu, après concentration des liqueurs-mères, est lavé au CS² pour enlever le rubrène formé pendant l'opération, puis à l'éther, puis à l'eau et séché. Il est très difficile d'obtenir un corps chloré parfaitement blanc. Après quinze cristallisations, nous avons encore des cristaux légèrement jaunâtres. Le point de fusion 257°-260° (bloc Maquenne) n'est pas sensiblement modifié par l'impureté.

Le corps jaune extrêmement peu soluble n'a pas été

étudié; il se produit en très petite quantité. Il doit être analogue au corps jaune obtenu dans la série suivante.

b) *Propriétés du corps blanc.* — Il se présente sous la forme de cristaux incolores de point de fusion de 257°-260°.

Il est peu soluble dans les solvants habituels, éther, benzène, ligroïne, et se dissout un peu dans le sulfure de carbone.

Par action de la chaleur, il se transforme aisément en benzo-rubrène, en perdant ClH. Cette transformation est intégrale sans formation de résines, ni de corps accessoires. Si l'on chauffe vers 180°-190°, l'apparition du rubrène a lieu progressivement sans que le corps fonde.

Nous sommes en présence du dérivé chloré intermédiaire de cette série, comme l'indique l'analyse.

Dosage du Cl

Substance	Poids de AgCl	Cl %
—	—	—
0 g. 6500	0 g. 1395	5,31
	Calculé pour C ⁵⁰ H ³⁸ Cl:	5,31

D. — Série 1,1 diphényl ... 3 parabromophényl .



a) **Préparation**

A partir de l'éther chlorhydrique de ce carbinol, on peut obtenir trois dérivés chlorés, deux blancs et un jaune.

En abandonnant en tube scellé, avec les précautions déjà indiquées, une solution d'éther chlorhydrique dans l'éther absolu, on constate, après quatre à cinq mois, la formation de :

1° Deux corps chlorés blancs, l'un cristallisé en aiguilles, l'autre en cristaux rectangulaires massifs. Ces deux produits se trouvent en petites quantités;

2° un corps jaune chloré;

3° du rubrène cristallisé en gros cristaux.

Si l'on amorce, au préalable, avec du corps jaune chloré, on obtient surtout ce produit.

Par action, à froid, d'ammoniaque sur une solution éthérée d'éther chlorhydrique, on constate, d'abord, la formation des deux corps blancs ci-dessus, accompagnés d'un peu de corps jaune et de rubrène (trois à quatre mois). Si on laisse les solutions en contact plus longtemps, le corps jaune disparaît, le précipité des autres corps blancs augmente ainsi que celui du rubrène.

Par action à froid sur une solution éthérée d'éther chlorhydrique, de solutions aqueuses de bases diverses, on obtient les mêmes mélanges de corps qu'avec l'ammoniaque. Les mêmes résultats sont obtenus avec les solutions aqueuses de monométhylamine, diéthylamine, hydrate de tétraméthylammonium, celle de potasse également. La solution aqueuse de triméthylamine donne directement du rubrène, sans passage par les corps chlorés.

La séparation des quatre corps obtenus ci-dessus est très difficile, si l'on est en présence du mélange intime de ces produits, d'autant qu'en solution les corps chlorés ont grande tendance à donner du rubrène. On a intérêt, pour

faciliter l'isolement, à obtenir des cristaux suffisamment gros pour opérer une séparation à la pince. Les méthodes de préparation indiquées peuvent donner des cristaux suffisamment gros, si on laisse les solutions au repos. On sépare très facilement à la pince les plus gros cristaux de rubrène et de corps jaune. Il reste ensuite un mélange contenant beaucoup de corps blancs, un peu de rubrène et très peu de corps jaune.

b) **Corps jaune.** — 1^o *Séparation.* — Les cristaux de corps jaune, triés à la pince, sont lavés à l'eau avec broyage au mortier, cristallisés dans le benzène, et finalement lavés à l'éther pour séparer le peu de rubrène formé pendant les opérations de purification. On obtient ainsi un corps de point de fusion instantanée 234°-236° (au bloc Maquenne).

2^o *Propriétés.* — C'est un corps cristallisant en cristaux jaunes, de point de fusion instantanée 234°-236°.

Relativement stable, quand il est à l'état solide, il se décompose facilement dès qu'il est dissous dans un solvant. Ses solutions prennent la teinte fluorescente caractéristique du rubrène bromé.

Chauffé seul, brutalement, il dégage ClH sans qu'apparaisse d'une façon nette le rubrène bromé. Chauffé doucement vers 120°-130°, il donne, avec des résines, du rubrène bromé en quantité isolable. Après trois heures de chauffage le rendement en rubrène est de l'ordre de 10 %. 50 % du corps sont encore inaltérés.

Pour obtenir du rubrène avec un bon rendement, il suffit de le chauffer doucement avec du bicarbonate de soude, vers 80°-100°.

Analyses. — Le dosage des halogènes a été effectué

par la méthode de Charpentier-Volhard, l'attaque du produit étant faite à la chaux.

Substance	$\text{NO}^3\text{AgN}/10$	$\text{SCNAm} (\text{N}/10 \times 0,8927)$	% (Cl + Br)
0 g. 2876	45 cm ³	33 cm ³ 5	30,28
		Calculé pour $\text{C}^{21}\text{H}^{14}\text{BrCl}$:	30,26

Cryoscopie dans le benzène

Substance	Solvant	Abaissement	Poids moléculaire
0 g. 4830	53 g. 39	0°,066	685
0 g. 9689	53 g. 39	0°,144	630
		Calculé pour 2 ($\text{C}^{21}\text{H}^{14}\text{BrCl}$):	763

Le corps jaune chloré est donc un dimère de l'éther chlorhydrique. Il peut être considéré comme résultant de l'addition de deux molécules de ClH sur la molécule de rubrène.

Nous n'avons pu poursuivre l'étude de ce corps, par suite du peu de produit pur que nous avons pu isoler. Nous ne pouvons donc donner une formule de constitution de ce produit.

c) **Corps blanc.** — 1° *Séparation.* — La séparation des deux corps blancs est une opération très pénible, par suite du fait que ces deux corps ont à peu près la même solubilité, d'ailleurs très faible, dans les solvants possibles. De plus, cette séparation est compliquée par la transformation des deux corps en rubrène au cours des opérations. Nous n'avons pu réussir à les séparer complètement lorsqu'ils sont en mélange intime, par suite de la quantité assez faible de produits que nous avons pu préparer (3 g. en un an).

Nous n'avons pu isoler un peu de chacun de ces

corps qu'en nous adressant à des mélanges très riches, soit dans l'un, soit dans l'autre produit.

Quand on abandonne une solution étherée d'éther chlorhydrique sur l'ammoniaque, on obtient, après un temps suffisamment long (5 à 6 mois), beaucoup de corps chloré cristallisant en aiguilles. On peut alors en séparer à la pince une certaine quantité.

Au contraire, une solution dans l'éther absolu, d'éther chlorhydrique amorcée en corps cristallisant en rectangles, laisse déposer surtout ce dernier.

On peut donc purifier séparément ces deux corps.

On emploie dans ce but le sulfure de carbone. Après dissolution du produit à purifier, on concentre à tout petit volume et on précipite en ajoutant de l'éther. On sépare le précipité obtenu et on recommence les opérations autant de fois qu'il est nécessaire.

2° Propriétés.

Analyses (Dosage du Cl + Br)

	Substance	Poids d'halogénures d'Ag	% Cl + Br
Produit en aiguilles. .	0 g. 4051	0 g. 2897	26,89
Produit en rectangles. .	0 g. 4517	0 g. 3220	26,83
	Calculé pour $C^{42}H^{27}Br^2Cl$:		26,91

Ces deux corps sont donc isomères et peuvent être envisagés comme résultant de l'union de deux molécules d'éther chlorhydrique avec perte d'une molécule de ClH .

Le corps en aiguilles a un point de fusion de 238° - 240° (point de fusion instantanée au bloc Maquenne), celui cristallisant en rectangles massifs un point de fusion

de 217°-220° (point de fusion instantanée au bloc Maquenne).

Ces deux corps, chauffés vers 180°, donnent tous deux intégralement du rubrène. Ils sont donc analogues au corps chloré intermédiaire étudié dans la série du diphénylphényléthynylcarbinol.

Constitution. — Nous avons envisagé pour ce dernier corps trois formules possibles. Des formules analogues peuvent être envisagées pour les deux isomères que nous venons de décrire. Aucun fait chimique ne nous permet d'adopter l'une plutôt que l'autre.

CHAPITRE IV

CORPS ARYLAMINES DÉRIVANT DU DIARYL- ARYLÉTHINYLMÉTHYLE

Parmi les dérivés azotés, obtenus par l'action des bases organiques sur les éthers chlorhydriques, nous pouvons en grouper un certain nombre dont les propriétés sont extrêmement voisines : ce sont les produits obtenus par action de l'aniline, des toluidines ortho, méta et para, des anisidines ortho et para sur les différents éthers chlorhydriques.

Le présent chapitre sera consacré à l'examen de ces composés et au mécanisme de leur transformation. Nous rattacherons à cette étude celle de l'isomérisation des carbinols acétyléniques, qui a beaucoup d'analogies avec les phénomènes que nous allons décrire.

La première partie, théorique, sera divisée elle-même en :

- A. — Étude, en général, des préparations et des propriétés des corps azotés ;
- B. — Étude de leur constitution ;
- C. — Étude de leur transformation ;
- D. — Parallèle avec l'isomérisation des carbinols acétyléniques ;
- E. — Conclusion.

Dans une deuxième partie, expérimentale, nous donnerons les techniques à utiliser pour la préparation des

différents corps et nous décrirons les propriétés de ceux-ci.

PARTIE THÉORIQUE

A. — Préparations générales et propriétés des corps azotés

Par action d'une des bases : aniline, ortho-méta-para toluidine, ortho et para anisidine sur les éthers-chlorhydriques des carbinols des différentes séries, il est possible, en général, d'isoler deux dérivés isomères, l'un blanc, l'autre jaune.

Le dérivé jaune s'obtient assez facilement, puisque, comme nous le verrons, il constitue le terme ultime de la réaction. Le dérivé blanc, terme intermédiaire, est plus délicat à isoler, en raison de sa transformation en corps jaune, dans le milieu même où il se forme : il est nécessaire d'arrêter la réaction au moment opportun.

Les difficultés rencontrées pour l'obtention de ces produits ont consisté, surtout, dans l'isolement des premières amorces cristallines.

1° Corps jaune. — *Préparations.* — Deux méthodes peuvent être utilisées :

α) L'éther chlorhydrique est chauffé directement, avec un grand excès de base, à une température supérieure à 100°, pendant un temps suffisamment long. Le corps jaune formé est précipité, ensuite, par l'alcool ou l'éther, solvants dans lesquels il est, en général, peu soluble.

β) L'opération précédente est effectuée en milieu alcool, à chaud. Le corps jaune précipite par refroidissement.

Les rendements sont meilleurs, en général, avec le

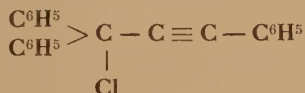
premier procédé. Néanmoins, dans certains cas, son utilisation ne nous a pas donné de résultats.

Propriétés. — Ce corps cristallise en petits rectangles jaunes, en général peu solubles dans l'alcool et l'éther.

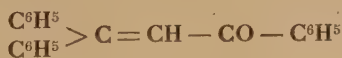
Très résistant à l'action de la chaleur, il distille sans décomposition notable. Par chauffage, il ne donne pas de rubrène, même en présence d'acide chlorhydrique.

Dans certaines séries, l'acide ClH peut se fixer en donnant un chlorhydrate, peu stable, qui perd son acide facilement pour reformer le corps azoté initial. Ce chlorhydrate ne donne pas de rubrène par chauffage, propriété qui le différencie nettement de celui du corps blanc étudié plus loin.

Le composé jaune azoté s'hydrolyse avec facilité. Par action de ClH ou de SO^4H^2 , en milieu alcool, il donne aisément la cétone éthylénique isomère du carbinol de la série. Par exemple, le dérivé aniliné issu de l'éther chlorhydrique du diphényl-phényléthinylcarbinol



en présence de ClH et d'alcool, s'hydrolyse en perdant du chlorhydrate d'aniline et donne le diphénylbenzoyl-éthylène :



La réaction inverse est possible. En chauffant une base avec la cétone éthylénique, en présence de ZnCl^2 comme catalyseur, on retrouve le dérivé jaune azoté correspondant à cette base.

Le corps ne donne pas d'amide : par action du chlorure de benzoyle ou d'acétyle, seule apparaît la cétone éthylénique de la série.

Il ne possède pas d'H relié à l'azote. L'iodure de méthylmagnésium n'a, en effet, aucune action sur lui, ni à froid, ni à chaud (réaction de MEUNIER) ⁽¹⁾.

Enfin l'analyse et la cryoscopie indiquent que le composé résulte de l'union d'une molécule d'éther chlorhydrique et d'une molécule de base avec perte d'une molécule de ClH .

2° Corps blanc. — *Préparation.* — La méthode générale de préparation consiste à chauffer directement à température peu élevée la base avec l'éther chlorhydrique, sans employer de solvant. Le corps blanc azoté se forme avant le corps jaune; il suffit d'arrêter la réaction, au moment opportun, par un refroidissement approprié et une addition d'alcool froid en excès. Après amorçage, le corps blanc précipite, plus ou moins mélangé de corps jaune.

La séparation des deux composés s'effectue par cristallisation dans des solvants convenables.

Nous indiquerons dans chaque série, en détail, les techniques employées pour l'obtention du corps blanc. Il est, en effet, plus difficile à isoler que le corps jaune, en raison de sa transformation aisée en ce dernier, au cours de sa préparation et de sa purification.

Propriétés. — Ce composé cristallise en bâtonnets incolores, de même forme, que les cristaux d'éther chlorhydrique ou de carbinol.

(1) MEUNIER, *Comptes rendus*, t. 136, p. 759 (1903).

Il est peu soluble dans l'alcool.

L'analyse et la cryoscopie montrent que ce corps est isomère du composé jaune précédent : il provient, lui aussi, de l'union d'une molécule d'éther chlorhydrique et d'une molécule de base, avec départ d'une molécule de ClH .

Chauffé, il fond sans décomposition notable. Un chauffage prolongé, de quelques heures, à une température légèrement supérieure à celle de son point de fusion, le laisse inaltéré. Il faut noter que la moindre trace d'impureté (trace d'acide, de chlorhydrate de base) favorise son altération par la chaleur.

Il forme par fixation d'une molécule de ClH un chlorhydrate bien cristallisé. Ce dernier composé régénère facilement le corps blanc sous l'action des bases même très faibles.

Par chauffage, le corps blanc azoté ne donne pas de rubrène. Si l'on chauffe, au contraire, son chlorhydrate, à une température voisine du point de fusion, cet hydrocarbure apparaît, en même temps qu'un peu de corps jaune azoté. Cette possibilité de transformation en rubrène distingue nettement le chlorhydrate du corps blanc de celui du corps jaune.

La principale propriété du composé blanc est sa transformation aisée en corps jaune. Elle peut s'effectuer de plusieurs façons.

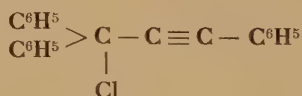
α) En solution dans l'alcool. — Le composé blanc, en solution dans l'alcool, chauffé vers 70° - 80° avec un peu de chlorhydrate d'aniline, donne le corps jaune. L'apparition de ce dernier se fait progressivement. La transformation complète nécessite plusieurs heures, si l'on opère

avec une trace de catalyseur. Elle s'effectue d'autant plus vite que la quantité de chlorhydrate d'aniline est plus importante. Elle ne se fait pas en l'absence de ce sel.

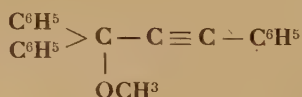
β) *En solution dans l'aniline.* — Une transformation rapide s'effectue si l'on chauffe le dérivé mis en solution dans l'aniline, avec du chlorhydrate d'aniline en quantité notable. Ici encore, la présence de ce catalyseur est indispensable.

γ) *A partir du chlorhydrate* — Le chlorhydrate, chauffé seul, donne en même temps que du rubrène, un peu de composé jaune. Le rendement en ce dernier produit est sensiblement augmenté, si l'on opère en présence d'aniline.

Par action d'un alcool en milieu acide sulfurique, le corps blanc se transforme en l'éther-oxyde correspondant du carbinol. Ainsi, le composé azoté blanc dérivant de l'éther chlorhydrique



traité par l'alcool méthylique en présence de SO^4H^2 , donne l'éther-oxyde



L'isolement de cet éther demande quelques précautions, sinon il se transforme rapidement en cétone éthylénique.

Cette réaction différencie nettement les deux corps azotés blanc et jaune : ce dernier dérivé donne seulement la cétone éthylénique, sans passage par l'éther-oxyde.

La recherche à l'aide de l'iodure de méthylmagnésium des H reliés à l'azote, montre que le composé blanc renferme un atome d'H jouissant de cette propriété.

Le tableau ci-dessous résume les propriétés comparées des deux isomères.

<i>Dérivé jaune</i>	<i>Dérivé blanc</i>
Cristaux rectangulaires jaunes.	Bâtonnets incolores.
Résiste à la chaleur.	Résiste à la chaleur.
L'action d'un alcool en milieu acide aboutit directement à une cétone éthylénique.	L'action d'un alcool en milieu acide aboutit à un éther-oxyde acétylénique.
Inversement, il peut se préparer à partir de cette cétone éthylénique.	Ne peut se préparer à partir d'une cétone éthylénique.
Ne se transforme pas en dérivé blanc.	Se transforme aisément en dérivé jaune.
Ne possède pas d'H relié à l'N.	Possède deux H reliés à l'azote.
<i>Chlorhydrate</i>	<i>Chlorhydrate</i>
Se forme avec difficulté, dans certaines séries seulement.	Se forme, en général, très facilement.
Chauffé, il ne donne pas de rubène.	Chauffé, il donne du rubène.

B. — Etude de la constitution des corps azotés

Nous étudierons, à titre d'exemple, la constitution des deux dérivés azotés obtenus par action de l'aniline sur l'éther chlorhydrique du diphényl-phényléthinylecarbinol.

Les autres dérivés, de propriétés analogues ont, par suite, des formules de constitution du même type.

L'analyse et la cryoscopie indiquent que ces deux composés sont isomères et répondent à la formule brute $C^{27}H^{21}N$. Ils proviennent donc de l'union d'une molécule d'éther chlorhydrique et d'une molécule d'aniline avec départ d'une molécule de ClH :

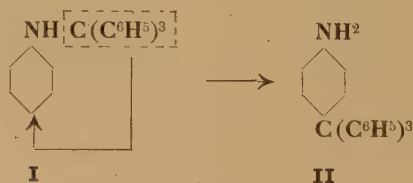


1° Par analogie avec les résultats des travaux de VAN ALPHEN ⁽¹⁾, nous pourrions, tout d'abord, penser que nous sommes en présence d'une isomérisie analogue à celle décrite par ce savant.

En faisant réagir l'aniline, l'ortho et la paratoluidine sur le triphénylméthylcarbinol et son éther chlorhydrique, deux corps isomères peuvent être obtenus avec chacune de ces bases. L'un de ces corps, incolore, est transformable en l'autre, coloré.

V. ALPHEN a montré que le résultat de l'isomérisation revient, dans ce cas, à une migration du groupe triphénylméthyle.

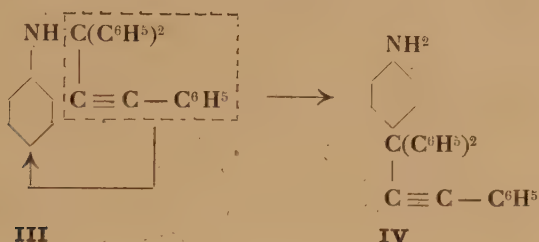
Avec l'aniline, par exemple, les deux corps obtenus ont comme formule :



Nous pourrions tout d'abord songer que le remplace-

(1) VAN ALPHEN, *Trav. Chim. Pays-Bas*, t. 46, p. 501 (1927).

ment d'un groupe C^6H_5 du triphénylméthyle par un groupe $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{C} -$ ne change pas l'allure du phénomène. La transformation que nous étudions reviendrait, elle aussi, à une migration d'un groupe diphényl-phényléthynyle et cela conduirait à envisager pour nos composés les formules :

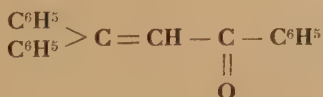


Le corps blanc aurait la formule III et le jaune, la formule IV.

Mais il n'en est rien. La formule IV ne peut être attribuée au composé coloré pour plusieurs raisons. Elle contient, en effet, le groupe NH_2 ; le dosage des H reliés à l'azote, effectué par la méthode de l'iodure de méthylmagnésium aurait dû mettre en évidence les deux atomes d'H de ce groupe. Rien de tel n'a été constaté, le corps jaune ne contient pas d'H à l'azote.

De plus, l'hydrolyse enlève facilement tout l'azote sous forme d'aniline, fait incompréhensible avec la forme IV.

Le corps jaune peut être obtenu en chauffant directement la cétone éthylénique



avec de l'aniline. La formule IV ne permet pas de rendre compte de cette réaction.

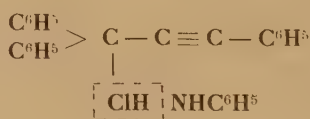
Nous sommes donc en présence d'un autre genre d'isomérisie.

L'introduction du groupe phényléthynyle à la place du groupe phényle du radical triphénylméthyle modifie, ici encore, les propriétés de celui-ci. Il n'y en a pas moins une curieuse coïncidence entre les deux isomérisies.

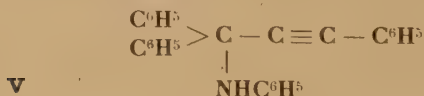
2° *Constitution du corps jaune.* — Par hydrolyse le dérivé jaune aniliné donne le diphénylbenzoyléthylène $(C^6H^5)^2C \equiv CH - CO - C^6H^5$. La chaîne initiale de l'éther chlorhydrique, qui est aussi celle de cette cétone, se trouve donc encore dans le produit étudié, TN s'est alors fixé sur un des carbones intermédiaires et non sur les noyaux benzéniques.

Deux formules sont alors possibles :

α) Une substitution directe de l'atome de Cl de l'éther chlorhydrique initial par le groupement NHC^6H^5 , suivant le schéma ci-dessous, peut d'abord être supposée :

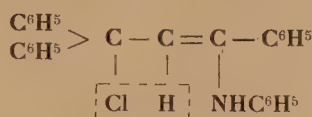


ce qui donne la formule du type acétylénique :

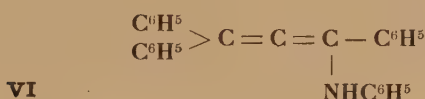


β) Nous pouvons aussi imaginer une addition de la

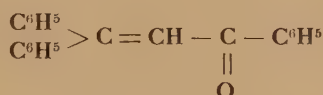
molécule d'aniline sur la triple liaison de l'éther chlorhydrique, puis élimination de ClH, suivant le schéma :



ce qui donne une formule type allénique :

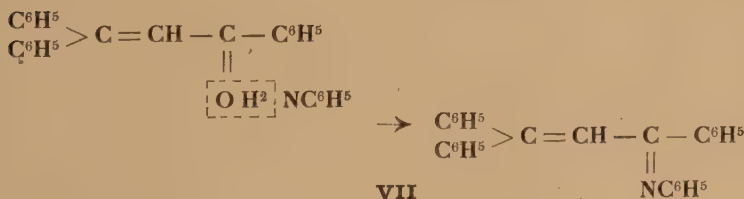


La formation de corps jaune à partir de la cétone éthylénique :



fait éliminer la formule acétylénique. L'adoption de celle-ci obligerait, en effet, à admettre qu'une triple liaison pourrait être créée par déshydratation simple d'une cétone : hypothèse peu admissible.

La formule du type allénique est donc possible. Mais la formation directe du corps jaune à partir de la cétone éthylénique indiquée, suggère une autre formule possible du type cétimine



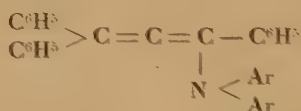
Le choix entre les deux formules VI et VII est dicté par les considérations suivantes :

L'essai de dosage des H mobiles par la méthode à l'iode de méthylmagnésium n'a pas permis, nous l'avons vu, de mettre en évidence un H lié à l'azote dans le corps jaune. La formule VII rend seule compte de ce fait.

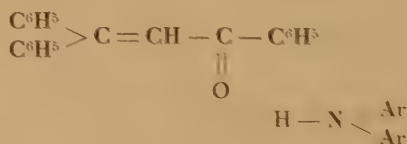
Le corps aniliné possède une couleur jaune très nette. Or, le groupement allénique n'est pas sensiblement chromophore. La formule VII renferme au contraire deux doubles liaisons conjuguées $C=C$ et $C=N$, en conjugaison elles-mêmes avec les doubles liaisons des noyaux benzéniques. Tout cet ensemble est nettement chromophore. Nous avons donc ici un deuxième argument en faveur de la formule VII.

Nous verrons que nous n'avons pu isoler de corps analogue au corps jaune, en faisant agir les bases secondaires sur l'éther chlorhydrique initial.

Une base secondaire du type $ArN(HAr)$ pourrait évidemment donner un dérivé du type allénique, tout comme l'aniline :



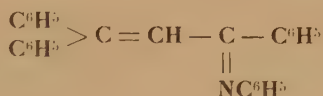
il n'est pas possible avec cette base d'obtenir la forme cétimine, comme le montre l'examen des formules ci-dessous :



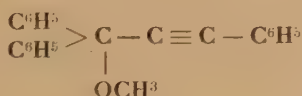
Avec la méthylaniline $C^6H^5N(HCH^3)$, à la vérité, nous avons bien isolé, à côté d'abondantes résines, un peu de corps jaune. Mais ce dernier est identique à celui obtenu avec l'aniline, il y a donc dans ce cas enlèvement de CH^3Cl .

Cette impossibilité d'obtenir des dérivés du type jaune avec des bases secondaires est encore un argument en faveur de la forme cétimine.

Nous prendrons donc pour le dérivé jaune la formule :



3° *Constitution du corps blanc azoté.* — Nous avons vu qu'une réaction importante différencie nettement le dérivé blanc du dérivé jaune. Par action de l'alcool méthylique en milieu acide, le composé blanc se transforme en éther-oxyde méthylique :

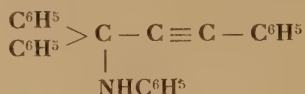


une telle transformation n'est pas possible avec le dérivé jaune.

La formule de constitution de l'éther-oxyde est bien établie, elle comprend certainement une triple liaison.

Le dérivé blanc azoté renferme donc, lui aussi, dans sa formule, une liaison acétylénique. Toute autre hypothèse obligerait à admettre, lors du retour à l'éther-oxyde, une régénération de triple liaison sans analogue connu, donc inadmissible.

Le dérivé blanc répond donc à la formule :



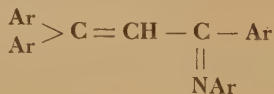
Le dosage des H libres a indiqué la présence d'un atome d'H lié à l'azote. Cette formule est en accord avec ce fait.

4^o *Conclusions.* — Les autres dérivés blancs et jaunes que nous avons préparés, ont exactement les mêmes propriétés que les deux dérivés que nous venons d'étudier. Nous leur attribuerons des formules analogues.

Nous sommes donc en présence de deux séries de corps, les uns, blancs, répondent à la formule du type :



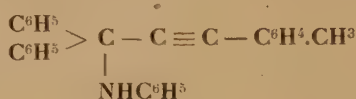
les autres, jaunes, répondent à la formule du type :



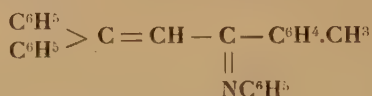
C. — Mécanisme de la transformation des corps blancs en corps jaunes

La propriété la plus saillante des dérivés blancs est leur transformation aisée en dérivés jaunes. Cette isomérisation, comme nous l'avons vu, s'effectue même au cours de leur préparation.

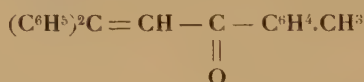
Nous avons vu, en effet, que dans la série du diphenyl-paratolyléthynylcarbinol, nous obtenons un corps blanc de formule



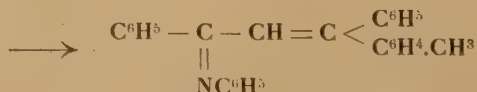
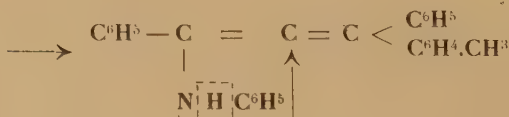
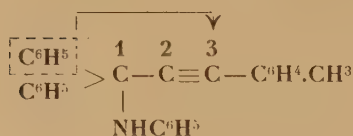
qui peut se transformer en un corps jaune de formule



Ce dernier composé n'est autre que la cétimine, dérivée de la cétone



Une migration d'un groupe C^6H^5 du dérivé blanc ne donnerait pas la formule attendue pour le dérivé jaune :

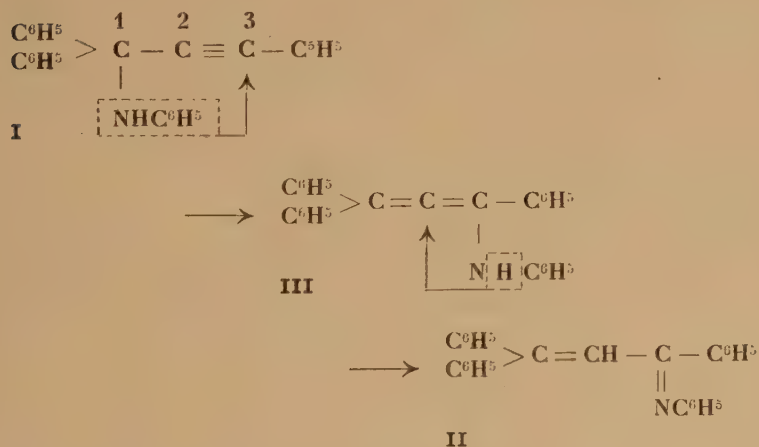


Cette dernière formule ne peut s'identifier avec celle adoptée pour le corps jaune, le radical tolyl n'est plus fixé sur le carbone porteur de N, comme il l'est dans celle indiquée ci-dessus.

Nous ne pouvons donc envisager l'hypothèse d'une migration de groupe phényle. Cette démonstration est analogue à celle qu'ont donné K. MEYER et K. SCHUSTER à propos d'une isomérisation analogue (1).

L'examen des formules I et II montre que nous pouvons passer de l'une à l'autre, par une migration d'un groupe arylaminé de la position 1 à la position 3.

La forme allénique III, obtenue intermédiairement, donne la formule II après déplacement de l'atome d'H.



L'isomérisation indiquée reviendrait alors à une migration d'un radical arylaminé, suivie de réarrangements intérieurs.

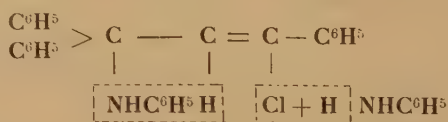
(1) K. MEYER et K. SCHUSTER, *D. ch. G.*, t. 55, p. 819 (1922).

L'étude des conditions de cette isomérisation conduit à envisager un mécanisme plus complexe.

Nous avons vu, en effet, que la transformation s'effectue soit à partir du dérivé blanc lui-même, soit à partir de son chlorhydrate. La transformation, à partir du dérivé blanc, peut s'effectuer, soit en solution alcoolique, soit en solution aniline, la présence de chlorhydrate d'aniline étant absolument indispensable. Elle ne se fait pas sans ce dérivé et elle s'effectue d'autant plus rapidement que la quantité de chlorhydrate d'aniline est plus grande.

Le chlorhydrate du dérivé blanc est susceptible de donner lui aussi du corps jaune, surtout si on le chauffe en présence d'aniline.

Tous ces faits rassemblés montrent que la présence de l'acide chlorhydrique est indispensable pour réaliser l'isomérisation étudiée : cet acide peut provenir d'une décomposition partielle, soit du chlorhydrate d'aniline, soit du chlorhydrate du dérivé arylaminé blanc. Nous pouvons imaginer un mécanisme par lequel ClH entre effectivement en réaction. Par addition sur la triple liaison, réaction avec l'aniline libérée, suivant le schéma ci-dessous :



puis élimination sous forme d'aniline du reste aniliné primitif, nous obtenons la forme allénique du dérivé jaune, qui se transforme en ce dérivé



le chlorhydrate d'aniline est reconstitué par action mutuelle de la base et de l'acide libérés.

Ce mécanisme rend compte des faits observés qualitativement :

a) L'apparition du dérivé jaune peut se faire progressivement puisque ce dernier n'est que le résultat d'une longue suite d'opérations.

b) Si l'on augmente les proportions de catalyseur, l'isomérisation doit se faire plus rapidement puisque les quantités de ClH et d'aniline libérés augmentent aussi : c'est ce que nous avons signalé.

c) Pour une proportion de catalyseur déterminée, la vitesse de la transformation s'accroît, comme nous l'avons observé, si nous augmentons la proportion d'aniline : on favorise, en effet, la réaction du dérivé chloré hypothétique avec l'aniline libre.

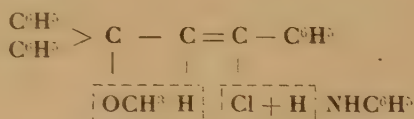
d) L'augmentation de température favorise la décomposition des chlorhydrates d'aniline ou de dérivé blanc, donc augmente les proportions de ClH et de base libérés : le corps jaune doit donc apparaître plus rapidement, ce qui est effectivement constaté.

De plus, dans certaines conditions, l'acide ClH libéré peut agir sur la fonction arylaminée NHC_6H_5 du corps blanc primitif, avant de se fixer sur la triple liaison. Si l'on effectue, par exemple, la transformation en milieu alcool, un premier effet de l'acide libéré par le catalyseur, peut être la formation, tout au moins partielle, d'éther-oxyde éthylique. L'alcool, en présence d'acide, agissant sur le dérivé blanc, donne, en effet, un éther-oxyde. La formation transitoire d'un tel corps est donc possible

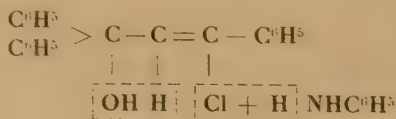
dans les conditions d'isomérisation. La question se pose, alors, de savoir si cet éther-oxyde peut à son tour se transformer en composé jaune.

Il est possible, effectivement, de réaliser directement cette transformation. En chauffant un éther-oxyde, par exemple l'éther-oxyde méthylique du carbinol, en milieu alcool, en présence de chlorhydrate d'aniline, le corps aniliné jaune apparaît. La transformation est facilitée par un excès d'aniline. Ici encore, elle ne s'effectue pas en présence d'aniline seule, la présence de ClH est indispensable.

Le même mécanisme de transformation peut encore être envisagé : addition de ClH sur la triple liaison, puis réaction ultérieure :



Une transformation analogue, dans les mêmes conditions, permet, du reste, de passer du carbinol lui-même au dérivé jaune. La présence de ClH est encore indispensable. Le même schéma peut s'appliquer :



Ces faits permettent de conclure qu'en milieu alcoolique, la transformation en dérivé jaune peut se faire par l'intermédiaire d'un éther-oxyde. Mais la présence de ClH étant indispensable pour la suite de la réaction, nous

pouvons toujours supposer l'addition de la molécule d'acide sur la triple liaison de ce corps transitoire.

Pour appuyer cette hypothèse nous avons cherché à isoler ces produits d'addition, dont nous admettons la production intermédiaire, en faisant réagir directement ClH sur les dérivés arylaminés, type blanc.

Les corps cherchés étant certainement très sensibles à l'action de l'humidité, nous avons opéré en effectuant l'action de ClH gaz, sec, sur les dérivés azotés placés en milieu éther anhydre ou benzène anhydre.

Dans ces conditions, il apparaît, en général, tout d'abord, le chlorhydrate du dérivé blanc étudié, provenant d'une fixation de ClH sur l'N du groupement arylaminé. Si l'on continue l'action de ClH, on constate encore une absorption d'acide, mais alors des phénomènes d'halochromie apparaissent : les solutions deviennent fortement colorées. Nous n'avons pu isoler de corps cristallisés à partir de ces solutions. Ces dernières s'hydrolysent très facilement sous l'influence de l'humidité atmosphérique en donnant une cétone éthylénique du type $(Ar)^2C = CH - CO - Ar$.

Avec certains corps, comme le dérivé de l'orthotoluidine, les phénomènes d'halochromie apparaissent tout de suite, sans même que l'on puisse isoler de chlorhydrate, au préalable.

L'acide ClH se fixe donc bien sur les dérivés arylaminés, mais la structure complexe de ces composés complique le phénomène et empêche l'isolement de termes intermédiaires particulièrement instables.

Si nous n'avons pu mettre en évidence des corps provenant de l'addition de ClH sur la triple liaison des produits arylaminés, nous avons vu au chapitre II que nous

avons pu obtenir une telle fixation avec des dérivés du même type : les éthers chlorhydriques. Rappelons que par action de ClH sur certains éthers chlorhydriques, avant l'apparition de tout phénomène d'halochromie, se forment des corps très instables du type :



L'hypothèse d'une addition de ClH sur la triple liaison de corps présentant la même chaîne carbonée que l'éther chlorhydrique est alors très admissible.

En résumé, d'après nos données actuelles, la migration 1-3 de restes arylaminés ne serait qu'une apparence : la transformation consisterait essentiellement en une addition, suivie d'éliminations et de réarrangements intramoléculaires.

D. — Isomérisation des carbinols acétyléniques

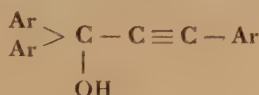
L'isomérisation qui vient d'être étudiée se rapproche d'une autre importante bien connue : celle des carbinols acétyléniques en cétones éthyléniques.

Le diphenyl-phényléthynylcarbinol se transforme en milieu acide en diphenylbenzoyléthylène ⁽¹⁾ :

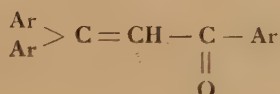


(1) K. MEYER et K. SCHUSTER, *D. Ch. G.*, t. 55, p. 819 (1922); Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et C. MACKALL, *Bull. Soc. Chim.*, (4), t. 33, p. 934 (1923).

Plus généralement ⁽¹⁾ un carbinol du type :



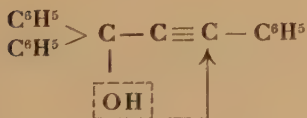
se transforme dans les mêmes conditions en cétone du type :



Cette réaction a été étendue, depuis, à la formation d'aldéhydes à partir de carbinols acétyléniques ⁽²⁾ :



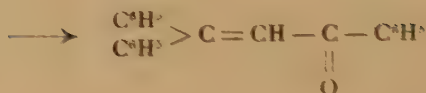
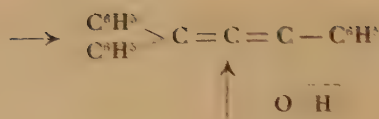
K. MEYER et K. SCHUSTER ⁽³⁾ ont montré qu'il ne s'agit pas d'une migration d'un groupe phényle. Tout se passe comme si le passage d'un carbinol à la cétone correspondante s'effectuait par la migration du radical OH :



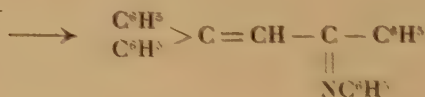
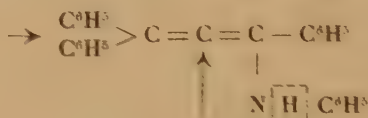
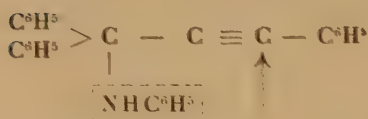
(1) WILLEMART, *Comptes rendus*, t. 188, p. 1172 (1929).

(2) H. RUPE, W. MESNER et E. KAMBLI, *Helv. Chim. Acta*, t. 11, p. 449 (1928); H. RUPE et L. GIESLER, *Helv. Chim. Acta*, t. 11, p. 656 (1928); H. RUPE, A. WIRTZ et P. LOTTER, *Helv. Chim. Acta*, t. 11, p. 965 (1928); H. RUPE et A. GASSMANN, *Helv. Chim. Acta*, t. 12, p. 193 (1929).

(3) K. MEYER et K. SCHUSTER, *D. Ch. G.*, 55, p. 819 (1922).



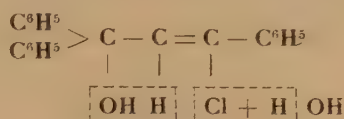
La suite des formules ci-dessus est à rapprocher de celle qui rendrait compte de l'isomérisation des dérivés arylaminés, par la migration du groupe NHC^6H_5 :



Les considérations qui ont été développées à propos de la transformation des dérivés arylaminés peuvent se répéter pour l'isomérisation des carbinols.

Pour réaliser celle-ci, il faut chauffer une solution alcoolique de carbinol, en présence d'un acide dilué. Ce dernier est indispensable. Un mécanisme par lequel l'acide entre effectivement en réaction, peut encore être envisagé.

Avec l'acide ClH par exemple, nous pouvons imaginer une addition sur la triple liaison, suivie d'une réaction d'hydrolyse du dérivé chloré obtenu :

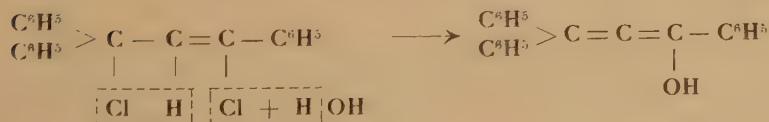
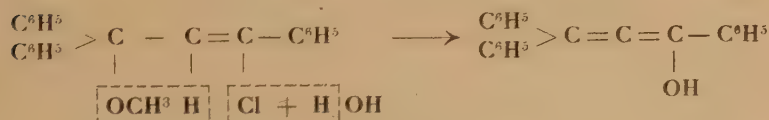


puis élimination d'acide et d'eau.

Il faut remarquer, comme précédemment, que dans les conditions où l'on opère l'isomérisation : milieu alcoolique et acide, le groupe OH peut être remplacé par un autre groupe, en l'espèce — Cl ou — OC²H⁵.

Nous avons signalé, en effet, dans le chapitre premier, que dans toutes les séries, sauf celle du diphenyl-phényl-éthynylcarbinol, par action de l'alcool sur le carbinol en milieu acide, nous avons effectivement isolé à froid avant toute apparition de la cétone, un mélange d'éther-oxyde et d'éther chlorhydrique. Il est probable que ces corps doivent apparaître, tout au moins partiellement, quand on opère à chaud.

L'apparition ultérieure de cétone s'explique toujours par le même mécanisme, par exemple :

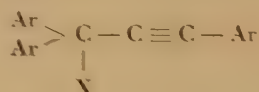


Nous n'avons pu isoler ces composés d'addition d'acide qu'avec les éthers chlorhydriques, mais par suite de l'analogie des chaînes carbonées des carbinols, des éthers-oxydes et des éthers chlorhydriques, l'hypothèse d'une telle addition d'acide sur ces dérivés, est admissible.

E. — Conclusion

En résumé, les transformations étudiées ci-dessus : isomérisation des corps azotés, isomérisation des carbinols, transformation des dérivés du carbinol en corps azotés ou en cétone éthylénique, qui s'effectuent toutes en milieu acide, procèdent toutes d'un mécanisme analogue : addition d'acide sur la triple liaison de ces composés acétyléniques, puis réaction ultérieure.

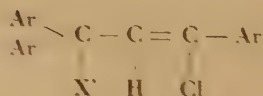
Un composé du type :



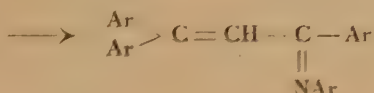
dans lequel X peut être un reste :

Oxhydrile.....	OH
Ether-oxyde.....	OCH ⁺ , OC ⁺ H
Ether-sel.....	Cl
Aminé.....	NHAr

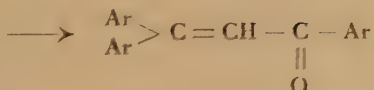
se transforme, en présence d'un acide comme ClH, en un corps du type :



Le radical X' pouvant être différent de X par suite de l'action du milieu sur le corps, par exemple : transformation du dérivé carbinol en dérivé éther-oxyde ou éther-sel, du dérivé aminé en dérivé éther-oxyde. C'est un composé intermédiaire qui, par réaction, soit avec une base, soit par hydrolyse, donnera le dérivé du type jaune ou la cétone suivant les cas :



ou



PARTIE EXPÉRIMENTALE

Nous étudions ci-après les modes de préparation et les propriétés des différents dérivés azotés obtenus dans chaque série.

A. — Série 1,1 diphényl ... 3 phényl



1^o **Aniline.** — 2) **Corps jaune azoté.** — *Préparations.* — Les deux méthodes indiquées peuvent être utilisées.

1^o *Chauffage direct avec la base.* — On chauffe une solution saturée d'éther chlorhydrique dans de l'aniline pure (20 g. d'éther chlorhydrique pour 50 g. environ d'aniline) jusqu'à ébullition de la base. La masse rougit petit à petit, devient visqueuse, puis redevient fluide au bout de cinq minutes environ. On laisse refroidir et traite par l'éther ordinaire. Le corps jaune précipite avec le chlorhydrate d'aniline.

2^o *Chauffage en milieu alcool ordinaire.* — On dissout dans l'alcool (20-30 cm³) la quantité de base largement nécessaire (6 g.) pour réagir sur l'éther chlorhydrique (6 g.). On tiédit la solution et on projette petit à petit l'éther chlorhydrique dans la solution chaude (80°-90°). La solution rougit progressivement. Par refroidissement, le corps jaune précipite.

Purification. — On lave à l'alcool pour éliminer l'aniline et le chlorhydrate d'aniline. On fait cristalliser ensuite dans le benzène ou la ligroïne (eb. 80°-100°) à chaud.

On obtient ainsi un corps cristallisant en rectangles jaunes de point de fusion 199°-200°, avec un rendement de 95 % environ.

3) **Corps blanc.** — *Préparation.* — On dissout 5 grammes d'éther chlorhydrique dans 6 grammes d'aniline pure. On chauffe doucement, au bain-marie, vers 35°-40°.

Tout l'éther chlorhydrique se dissout, puis la masse commence à jaunir au bout de quelques minutes, sa température intérieure tend à s'élever. On arrête alors rapidement la réaction par refroidissement. On verse aussitôt un excès d'alcool dans le mélange et on amorce la cristallisation. Un premier précipité se forme, constitué presque entièrement par du corps jaune de point de fusion 199°-200°. Ce précipité est séparé. Les eaux-mères, amorcées, laissent alors déposer, en une demi-heure-une heure, du corps blanc mélangé d'un peu de corps jaune. Il ne faut pas abandonner à elles-mêmes trop longtemps les eaux-mères de préparation, car le corps jaune apparaîtrait en abondance : les opérations de séparation et de purification seraient alors compliquées.

En amorçant largement avec des cristaux de corps blanc, on augmente considérablement le rendement en ce dérivé.

Séparation et purification. — On traite l'ensemble des deux corps blanc et jaune par l'éther qui dissout le dérivé blanc, très soluble et très peu de dérivé jaune, presque insoluble dans ce solvant. On filtre pour séparer le corps jaune. On chasse l'éther et reprend le résidu par l'alcool, pour éliminer toute trace d'aniline et de chlorhydrate d'aniline. Le produit obtenu essoré est alors cristallisé une ou deux fois dans la ligroïne (eb. 80°-100°).

On obtient ainsi, avec un rendement qui peut atteindre 85 %, un produit de point de fusion 87°-88°.

α) **Corps jaune.** — *Propriétés.* — Il cristallise en petits rectangles jaunes de point de fusion 199°-200°, au bain d'acide. Il est peu soluble à chaud et à froid dans l'éther et l'alcool, peu soluble à froid dans le benzène et la

ligroïne (Eb. 80°-100°) notablement plus soluble à chaud dans ces deux solvants.

Très résistant à l'action de la chaleur, ce corps distille sans décomposition notable. Par chauffage, il ne donne pas de rubrène, même en présence d'acide chlorhydrique.

Il ne nous a pas été possible d'isoler un chlorhydrate du corps jaune.

Une hydrolyse peut s'effectuer par action de l'acide ClH, gaz, agissant sur le corps, en milieu alcool. Le corps jaune placé dans un tube à essai, recouvert par un peu d'alcool, est traité par ClH gazeux. Tout se dissout instantanément : la solution devient orangé-rouge. Aucun dépôt ne se produit d'abord. Par amorçage, la coloration rouge disparaît, le liquide devient jaune et dépose un corps jaune. Ce dernier n'est autre que le diphenyl-benzoyl-éthylène (1) de point de fusion 87°-88°.



En solution se trouve du chlorhydrate d'aniline.

Inversement, il est possible, en partant de cette cétone, d'obtenir le corps jaune de point de fusion 199°-200°. La réaction s'effectue commodément en chauffant, vers 150°, la cétone avec de l'aniline, en présence d'un peu de ZnCl_2 ou d'un mélange d'un peu de ZnCl_2 et de chlorhydrate d'aniline. Après refroidissement, on traite le résidu par de l'alcool. Un corps jaune précipite. Après purification, on obtient un produit de point de fusion 199°-200° identique au corps étudié.

Ce corps ne donne pas d'anilide.

(1) E. P. KOHLER et Ruth M. JOHNSON, *Am. Chem. Journ.*, t. **33**, p. 35 (1905); K. MEYER et K. SCHUSTER, *D. Ch. G.*, t. **54**, p. 2511 (1921); Ch. MOURET, Ch. DUFRASSE et C. MACKALL, *Bull. Soc. Chim.*, (4) t. **33**, p. 934 (1923).

α) Avec le chlorure de benzoyle. Ce chlorure réagit difficilement sur le composé jaune. Nous n'avons pu obtenir de transformation qu'en opérant à chaud, en milieu benzénique. On chauffe, au reflux, pendant dix heures, une solution benzénique du corps jaune et la quantité correspondante de chlorure de benzoyle jusqu'à disparition de l'odeur de ce dernier. Après les traitements d'usage, nous avons obtenu un mélange de deux corps : l'un est le diphenyl-benzoyléthylène et l'autre la benzoylanilide (point de fusion 160°-161°).

β) Avec le chlorure d'acétyle, nous avons obtenu, à côté d'une grande quantité de corps jaune inaltéré, un peu de cétone éthylénique.

Dosage des H mobiles. — On sait que l'iodure de méthylmagnésium agissant sur les composés possédant dans leur molécule un atome d'H mobile, libère une molécule de méthane. La mesure du volume de gaz dégagé permet de dénombrer les H actifs de ces composés ⁽¹⁾.

Nous avons utilisé ce procédé pour rechercher, dans le corps jaune, s'il y avait un hydrogène lié à l'azote. La technique employée a été celle utilisée par MM. Ch. DUFRAISSE et H. MOUREU ⁽²⁾.

Les essais ont été effectués à froid d'abord, à chaud ensuite, en solution d'oxyde d'amyle. Le nombre d'atomes N d'hydrogène actifs est donné, comme on le sait, par la formule :

$$N = 1604 \times 10^{-8} \times Vt \frac{(H - 0,06h) M}{(273 + t)m}$$

(1) ZEREWITINOFF, *Ber.*, t. **40**, p. 2023 (1927).

(2) Ch. DUFRAISSE et H. MOUREU, *Bull. Soc. Chim.*, (4), t. **41**, p. 1614 (1927).

dans laquelle

- V = volume de gaz à t° , en centimètres cubes ;
 H = pression atmosphérique, en millimètres de mercure ;
 h = hauteur de la colonne d'oxyde d'amyle, en millimètres ;
 t = température du gaz, en degrés ;
 M = poids moléculaire du corps étudié ;
 m = masse, en grammes, du corps étudié mis en réaction.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

TEMPS DE CONTACT	M	m	V	H	h	t	N
5 m. à froid . . .	359	0.3020	0.2	777.5	60	18°	0.01
1 h. à froid. . .	359	0.3020	0.3	777	60	17°	0.01
6 h. à froid. . .	359	0.3020	0.45	777	60	18°	0.02
6 h. à froid. . . / 1 h. à 80°. . . .	359	0.3020	0.7	776	60	19°	0.03

Nous pouvons en conclure que le composé étudié ne possède pas d'H lié à l'azote.

Analyses (Dosage de N)

Substance	Vol. N	Température	Pression	% N
0 g. 6240	21 cm ³ 3	19°2	763 mm. 5	3.92
0 g. 6906	23 cm ³ 8	21°	755 mm.	3.88
			Calculé pour C ²⁷ H ²¹ N :	3.89

Cryoscopie dans le benzène

Substance	Benzène	Abaissement	Poids moléculaire trouvé
0 g. 4947	62 g. 97	0°125	314
		Calculé pour C ²⁷ H ²¹ N :	359

β) **Corps blanc.** — *Propriétés.* — Il cristallise en aiguilles incolores, de point de fusion 87°-88° (au bain d'acide sulfurique).

Il est très soluble dans l'éther, le sulfure de carbone, le benzène, peu soluble à froid et soluble à chaud dans la ligroïne (Eb. 80°-100°), très peu soluble à froid dans l'alcool et un peu soluble à chaud.

Chauffé, il fond sans décomposition notable. Un chauffage à 120°-140°, prolongé pendant quelques heures, l'a laissé sans altération. Il est à noter que la moindre trace d'impureté (en particulier de chlorhydrate d'aniline) facilite son altération par la chaleur.

Par chauffage, il ne donne pas de rubrène s'il est bien pur. Sa transformation en corps jaune s'effectue, comme il a été indiqué dans les généralités.

Par action d'un alcool, en milieu acide, il se transforme en l'éther-oxyde du diphenyl-phényléthynylcarbinol. L'isolement de ce dernier produit demande quelques précautions pour éviter sa transformation en cétone éthylénique. Le mode opératoire utilisé a été le suivant :

On met le dérivé en suspension dans l'alcool méthylique et on ajoute en refroidissant un mélange de SO^4H^2 et d'alcool méthylique à 10 % d'acide. Tout se dissout rapidement, la liqueur devient jaune orange. On amorce la cristallisation : un abondant dépôt de cristaux blancs se produit. On sépare par filtration, lave à CO^3NaH , à l'eau et fait cristalliser dans l'alcool. On obtient ainsi des cristaux de point de fusion 124°-125°, identiques à ceux de l'éther-oxyde méthylique du carbinol $(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{C}(\text{OCH}^3) - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}^6\text{H}^5$ (point de fusion mélangé 124°-125°).

La transformation en éther-oxyde méthylique est faci-

lement mise en évidence, par suite de l'insolubilité de ce dernier dérivé dans l'alcool. Celle en éther-oxyde éthylique est plus difficile à réaliser, par suite du peu de stabilité de ce composé, mais néanmoins elle peut s'effectuer.

Cette réaction différencie nettement les deux corps azotés blanc et jaune. Ce dernier dérivé, comme nous l'avons vu, donne directement la cétone éthylénique $(C^6H^5)^2C = CH - CO - C^6H^5$, sans passer par l'éther-oxyde.

Dosage d'H lié à l'azote. — Nous avons recherché à l'aide de l'iodure de méthylmagnésium, le nombre d'H lié à l'azote que le corps blanc peut renfermer. Les résultats de nos mesures ont été les suivants :

TEMPS DE CONTACT	M	m	Vt	H	h	t°	N
12 h. à froid . .	359	0,2392	14	772,2	105	10°	0,91
18 h. à froid . .	359	0,2392	14,5	772,1	105	10°	0,94
18 h. à froid + 1 h. à chaud . }	359	0,2392	14,7	772	105	10°	0,95

Nous pouvons conclure à la présence de 1 H à l'azote dans le composé.

Analyses (Dosage de N)

Substance	Vol. de N	Température	Pression	N % trouvé
0 g. 5707	19 cm ³ 8	21°	750 mm. 6	3,88
0 g. 5664	19 cm ³ 7	20°	749 mm. 1	3,92
Calculé pour C ²⁷ H ²¹ N :				3,89

Cryoscopie dans le benzène

Substance	Benzène	Abaissment	Poids moléculaire trouvé
0 g. 5010	58,3	0,134	320
		Calculé pour $C^{27}H^{21}N$:	359

Chlorhydrate du dérivé blanc. — Si l'on traite par quelques bulles de ClH gazeux une solution étherée du corps, on obtient facilement un abondant précipité blanc d'un corps cristallisant en fines aiguilles, fondant en se décomposant à 158° - 160° (fusion instantanée au bloc Maquenne).

C'est le chlorhydrate du dérivé aniliné, régénérant facilement le produit blanc initial, par action d'une base étendue.

Ce composé est assez stable, à la température ordinaire. Il s'hydrolyse facilement, surtout en solution alcoolique, pour donner le diphénylbenzoyléthylène $(C^6H^5)^2C=CH-CO-C^6H^5$. Cette transformation est accélérée par l'élévation de température.

Ce chlorhydrate chauffé seul se transforme partiellement en rubrène : après chauffage pendant 2 à 3 heures, au voisinage de son point de fusion, on retrouve en fin d'opération :

du rubrène;

du corps jaune aniliné, de point de fusion 199° - 200° ;

un peu de corps blanc, de point de fusion 87° - 88° , provenant d'une simple dissociation du chlorhydrate;

enfin du chlorhydrate d'aniline.

Analyse. — L'attaque a été effectuée par la soude

diluée et le dosage du Cl fait par la méthode Charpentier-Volhard.

Substance	NO ³ Ag N/10	SCNAm (N/10 × 1,08)	Cl %
0 g. 3115	25 cm ³	15 cm ³ 9	8,92
	Calculé pour C ²⁷ H ²¹ N, HCl:		8,97

2° **Ortho-toluidine.** — α) **Corps jaune azoté.** — *Préparation.* — Il s'obtient par les deux méthodes indiquées à propos du corps jaune dérivé de l'aniline.

La purification s'effectue par cristallisation dans la ligroïne ou l'acétone à chaud (ce dernier solvant de préférence).

Le rendement est d'environ 90 % en corps de point de fusion 192°-193°.

β) **Corps blanc azoté.** — *Préparation.* — On chauffe directement dans un tube à essai, vers 60°-70°, la solution d'éther chlorhydrique dans la base. Dès que la teinte de la liqueur, d'abord légèrement jaune, vire au rose, on refroidit rapidement sous un courant d'eau et on ajoute, en même temps, un excès d'alcool dans la solution. La coloration devient de plus en plus rouge foncé. Le corps blanc cherché et un peu de corps jaune se précipitent sous forme d'huile qui, séparée et broyée dans l'éther de pétrole, cristallise en 12-24 heures ; si l'on prend la précaution d'amorcer avec des cristaux du corps blanc, on a immédiatement un précipité cristallin que l'on peut filtrer.

On obtient ainsi un mélange de corps blanc et de corps jaune, riche en dérivé blanc si l'on a opéré correctement.

Séparation. — En épuisant avec un peu d'éther, on peut séparer par filtration la plus grande partie du corps jaune, peu soluble dans ce solvant. La solution étherée, concentrée, permet de recueillir du dérivé blanc encore mélangé d'un peu de dérivé jaune. La séparation complète des deux corps est un peu plus difficile que dans le cas de l'aniline. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un mélange d'éther et d'alcool. La solution étherée précédente, après séparation du corps jaune, est étendue de son volume d'alcool. On évapore l'éther à froid, sous vide; le corps blanc précipite à peu près pur. Une deuxième purification, par le même procédé, suffit à donner un corps très blanc.

Il faut éviter de chauffer le corps blanc impur, avec l'alcool, si l'on veut éviter son altération rapide.

Le produit obtenu a un point de fusion de 139°-140°.

2) **Corps jaune azoté.** *Propriétés.* Il se présente sous forme de paillettes jaunes rectangulaires de point de fusion de 192°-193° (bain d'acide sulfurique).

Il est peu soluble, même à chaud, dans les solvants habituels : alcool, ligroïne, éther. Très soluble dans le benzène, il reprécipite difficilement de ses solutions dans ce dernier solvant.

Ses propriétés générales sont identiques à celles du corps jaune issu de l'aniline.

Analyse

Substance	Vol. de N	Température	Pression	N %
0 g. 5709	18 cm ³	10°	775 mm. 6	3,83
		Calculé pour C ₂₀ H ₂₃ N :		3,75

3) **Corps blanc azoté.** — *Propriétés.* — Il se présente sous forme d'aiguilles incolores de point de fusion 139°-140° (bain d'acide sulfurique).

Il est peu soluble dans l'alcool, soluble dans l'éther, le benzène.

Le chlorhydrate de ce composé n'a pu être obtenu d'une façon sûre. Par action de ClH sur une solution benzénique ou étherée de ce produit, le léger précipité qui apparaît un instant, se dissout immédiatement : la liqueur prend une coloration verte ou rougeâtre suivant le solvant. L'apparition ultérieure de la cétone éthylénique : le diphenyl-benzoyléthylène, indique qu'une hydrolyse s'effectue ensuite.

Les propriétés générales déjà signalées à propos du dérivé blanc issu de l'aniline se retrouvent ici : en particulier la formation d'éther-oxyde méthylique par action de l'alcool méthylique en milieu acide sulfurique.

Analyse (Dosage de N)

Substance	Vol. de N	Température	Pression	N %
0 g. 5351	18 cm ³	16°5	744 mm.	3,81
		Calculé pour C ²⁸ H ²³ N :		3,75

3° **Métatoluidine.** — α) **Corps jaune.** — *Préparation.* — Sa préparation s'effectue suivant les méthodes générales. La purification se fait dans la ligroïne (Eb. 80°-100°). Le corps obtenu a un point de fusion de 139°-140°.

β) **Corps blanc.** — *Préparation.* — On chauffe vers 60° la solution d'éther chlorhydrique dans la base. La coloration, d'abord jaune, devient rose petit à petit. En remuant la masse avec un agitateur, le chlorhydrate de métatoluidine cristallise. Ce précipité s'accroît progressivement :

dès qu'il est suffisamment abondant, avant la prise en masse, on refroidit et traite par l'alcool. Une résine se précipite aussitôt, qui cristallise par amorçage. Les eaux-mères sont ici très peu colorées, contrairement à celles provenant des réactions des ortho et paratoluidines.

Il faut arrêter la réaction avant la prise en masse, lors de la précipitation du chlorhydrate de la base : sinon le corps obtenu serait constitué presque uniquement par du corps jaune. Il faut, d'autre part, laisser la réaction progresser assez loin, si l'on ne veut pas retrouver l'éther chlorhydrique non transformé.

Les cristaux obtenus sont formés par un mélange de dérivé blanc et de dérivé jaune, riche en corps blanc si l'on a opéré correctement. Rendement en produit brut 90 %.

La séparation des deux corps est très pénible si l'on est en présence d'un mélange en parties égales des deux produits ; leur solubilité est souvent la même dans tous les solvants.

Quand le mélange est très riche en corps blanc (c'est le cas habituel) la meilleure méthode consiste à épuiser à chaud le mélange des deux corps, par une quantité d'alcool méthylique (et non éthylique) insuffisante pour tout dissoudre. Au bout de 5 à 6 épuisements on obtient un corps presque complètement débarrassé de corps jaune. Les pertes sont évidemment assez grandes.

Une cristallisation dans la ligroïne (Eb. 80°-100°) donne un corps pur de point de fusion de 117°-118°.

2) **Corps jaune.** — *Propriétés.* — Ce composé cristallise en paillettes jaunes, rectangulaires, de point de fusion 139°-140°. Il est assez soluble dans l'éther, très soluble dans le benzène, très peu soluble dans l'alcool.

Les propriétés de ce corps sont analogues à celles déjà signalées pour les composés analogues des autres séries.

Analyse

Substance	Vol. de N	Température	Pression	N %
0 g. 2981	9 cm ³ 5	9°	760 mm. 4	3,81
		Calculé pour C ²⁸ H ²³ N :		3,75

β) **Corps blanc.** — *Propriétés.* — Il cristallise en bâtonnets incolores, de point de fusion 117°-118°. Il est soluble dans l'éther, le benzène, le sulfure de carbone, peu soluble dans l'alcool.

Nous n'avons pu isoler de chlorhydrate de ce dérivé. Par action de ClH, sur la solution étherée de la base, aucun précipité ne se produit. Des phénomènes d'halochromie se manifestent immédiatement. La solution s'hydrolyse facilement et la cétone éthylénique apparaît.

Les autres propriétés de ce composé sont identiques à celles déjà indiquées pour les corps analogues.

Analyse

Substance	Vol. de N	Température	Pression	N %
0 g. 5382	17 cm ³	6°5	763 mm. 1	3,82
		Calculé pour C ²⁸ H ²³ N :		3,75

4° **Paratoluidine.** — α) **Corps jaune.** — *Préparation.* — Les deux méthodes de préparation générales sont applicables.

La purification s'effectue dans la ligroïne, à chaud. On obtient un corps de point de fusion de 174°-175°.

β) **Corps blanc.** — *Préparation.* — On chauffe doucement à 60°, le mélange intime (par broyage au mortier)

de paratoluidine et d'éther chlorhydrique. Le mélange fond, le liquide se colore fortement, puis un précipité de chlorhydrate apparaît. On arrête alors la réaction comme dans les cas précédents. On a ainsi un mélange de corps blanc et de corps jaune qui précipite facilement.

On sépare d'abord la majeure partie du dérivé jaune en traitant le mélange par l'éther ; le corps blanc se dissout entièrement en même temps qu'un peu de dérivé jaune. Par cristallisation de cette solution, on obtient du corps blanc mélangé avec un peu de dérivé jaune. On traite le mélange par de l'acétone qui dissout facilement le tout. On amène, à froid, sous vide, à tout petit volume, sans qu'aucune cristallisation n'apparaisse. On ajoute alors de l'alcool en excès : le corps blanc précipite à peu près pur.

La purification s'effectue en dissolvant dans l'éther le précipité obtenu, étendant d'alcool et évaporant, à froid, l'éther sous vide.

On obtient ainsi un produit de point de fusion 115°-116° (bain d'acide sulfurique).

α) **Corps jaune.** — *Propriétés.* — Ce composé cristallise en paillettes jaunes de point de fusion 174°-175° (bain d'acide sulfurique). Il est très soluble dans le benzène, un peu soluble dans l'éther, très peu soluble dans l'alcool et la ligroïne à froid.

Les propriétés générales sont celles indiquées pour les corps analogues décrits précédemment.

Analyse (Dosage de N)

Substance	Vol. de N	Température	Pression	N % calculé
0 g. 3390	11 cm ³ 3	16°	755 mm. 2	3,84
			Calculé pour C ²⁸ H ²³ N :	3,75

§) **Corps blanc.** — *Propriétés.* — Il cristallise en bâtonnets incolores de point de fusion 115°-116°. Nous avons vérifié que ce composé est bien différent du dérivé obtenu à partir de la métatoluidine, qui possède un point de fusion voisin (117°-118°). Le point de fusion mélangé des deux corps a été trouvé vers 100°-105°. Il s'agit bien de deux individus chimiques différents.

Il est soluble dans l'éther, le benzène, le sulfure de carbone, peu soluble à froid dans l'alcool et la ligroïne.

Par action de ClH sur une solution éthérée du produit, on obtient un précipité de chlorhydrate, de point de fusion 159°-161°. Ce chlorhydrate est très sensible à l'action de ClH , aussi faut-il soigneusement éviter un excès d'acide dans sa préparation. Ce chlorhydrate régénère facilement le dérivé toluidiné, par action de bases, même faibles, et donne du rubrène par chauffage.

Les propriétés du composé blanc sont celles déjà indiquées pour les corps analogues.

Analyse (Dosage de N)

Substance	Vol. de N	Température	Pression	N %
0 g. 5265	17 cm ³ 4	16°	752 mm. 7	3.79
		Calculé pour $\text{C}^{28}\text{H}^{25}\text{N}$:		3.75

Remarque. — Les trois dérivés blancs et les trois dérivés jaunes ont les points de fusion indiqués dans le tableau ci-dessous :

	Dérivé jaune	Dérivé blanc
Orthotoluidine. . .	192°-193°	139°-140°
Métatoluidine . . .	139°-140°	117°-118°
Paratoluidine . . .	174°-175°	115°-116°

Les trois points de fusion des dérivés jaunes sont suf-

fisamment différents pour permettre l'identification des trois toluidines. La préparation des dérivés jaunes étant relativement facile, ces dérivés peuvent être obtenus aisément et servir sans difficulté à la caractérisation des trois toluidines.

5° Orthoanisidine. — *α) Corps jaune.* — *Préparation.* — Avec cette base, nous n'avons pu obtenir de corps jaune azoté cristallisé.

Par action directe de la base sur l'éther chlorhydrique, nous n'avons pu isoler de dérivé cristallisé : la résine obtenue s'est transformée à la longue en cétone éthylénique.

Par action de la base sur l'éther chlorhydrique en milieu alcool, au lieu d'obtenir un dérivé jaune, nous avons obtenu le dérivé blanc.

Aucun corps cristallisé n'a pu être isolé ni à partir de la cétone éthylénique, ni par isomérisation du dérivé blanc.

β) Corps blanc. — *Préparation.* — Il s'obtient facilement par action de la base sur l'éther chlorhydrique placé en milieu alcoolique :

10 g. d'éther chlorhydrique sont versés petit à petit dans une solution alcoolique bouillante de 10 g. d'orthoanisidine. La liqueur brunit fortement. Par refroidissement le dérivé blanc précipite seul. On le purifie dans la ligroïne (Eb. 80°-100°). On obtient ainsi, avec un rendement de 90-95 % (produit brut), un corps fondant à 140°-141°.

Propriétés du corps blanc. — Il cristallise en aiguilles incolores de point de fusion 140°-141° (bain d'acide). Il est très soluble dans le benzène, le sulfure de carbone,

soluble dans l'éther, peu soluble à froid dans l'alcool et la ligroïne.

Le produit pur est parfaitement blanc, nous avons constaté, qu'abandonné à lui-même, il rosit très légèrement au bout d'un à deux mois. Après de nouvelles purifications, le même phénomène se renouvelle. C'est le seul composé blanc azoté qui se transforme ainsi à la longue.

Par action de CHI sur la solution étherée de la base, on obtient un chlorhydrate de point de fusion instantanée 140° - 141° . Ce composé, chauffé, donne du rubrène comme les composés analogues.

Nous avons vérifié que, par action de l'alcool méthylique en milieu acide sulfurique dilué, on obtient bien l'éther-oxyde méthylique $(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{C}(\text{OCH}^3) \quad \text{C} \equiv \text{C} \quad \text{C}^6\text{H}^5$. Ce corps se rattache donc bien à la série des corps blancs azotés déjà décrits.

Nous n'avons pu réaliser la transformation en dérivé jaune azoté. Par action du chlorhydrate d'orthoanisidine sur le composé blanc en milieu orthoanisidique ou alcoolique, nous n'avons abouti qu'à l'obtention d'une résine se transformant peu à peu en cétone éthylénique $(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{C} = \text{CH} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5$.

Analyse

Substance	Vol. de N	Température	Pression	N %
0 g. 6053	18 cm ³ l	14°	775 mm. 6	3,56
		Calculé pour $\text{C}^{28}\text{H}^{23}\text{ON}$:		3,59

6° **Paraanisidine.** — α) **Corps jaune.** — *Préparation.* —

Il se prépare par les méthodes déjà indiquées précédemment : en particulier par action directe de la base sur l'éther chlorhydrique.

La purification s'effectue dans la ligroïne (Eb. 80°-100°), par dissolution à chaud et précipitation par refroidissement.

On obtient ainsi un corps de point de fusion 148°-149°.

β) **Corps blanc.** — *Préparation.* — Il nous a été impossible d'isoler un tel corps. Tous les essais ont toujours abouti à l'obtention du corps jaune.

Propriétés du corps jaune. — Il cristallise en paillettes rectangulaires jaunes de point de fusion 148°-149°.

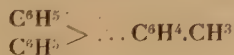
Il est peu soluble dans l'éther, l'alcool et la ligroïne à froid, très soluble dans le benzène et le sulfure de carbone à froid, l'alcool et la ligroïne (Eb. 80°-100°) à chaud.

Ses propriétés sont analogues à celles déjà décrites pour les autres composés jaunes.

Analyse (Dosage de N)

Substance	Vol. de N	Température	Pression	N %
0 g. 6050	18 cm ³ 3	13°	775 mm. 1	3,63
		Calculé pour C ²⁸ H ²³ ON :		3,59

B. — Série 1,1 diphenyl ... 3 paratolyl



Aniline. — α) **Corps jaune.** — *Préparation.* — Il se prépare par les méthodes générales indiquées. On purifie dans le benzène (Rendement 70 %).

β) **Corps blanc.** — *Préparation.* — 7 g. d'éther chlorhydrique sont chauffés à 30°-35° avec 20 g. d'aniline ; la masse rougit petit à petit. Au bout d'une demi-heure, on refroidit

en agitant. Tout se prend en masse. On traite par l'alcool qui dissout le tout. Si on a déjà un cristal de corps blanc, on l'utilise pour amorcer la cristallisation. Le corps blanc précipite alors le premier (3 g.), puis le corps jaune, puis le mélange des deux.

La séparation des deux corps blanc et jaune peut se faire par épuisement du mélange avec la ligroïne, à chaud, qui dissout surtout le corps jaune. Un certain nombre d'épuisements permet d'obtenir du corps blanc presque pur.

α) **Corps jaune.** — *Propriétés.* — Il se présente sous forme de cristaux rectangulaires jaunes de point de fusion 162°-163° (au bain d'acide sulfurique).

Il est peu soluble dans l'éther, l'alcool, la ligroïne, le benzène, soluble à chaud dans ces deux derniers solvants.

Par action de ClH sur le produit, mis en suspension dans l'éther, on peut isoler un corps jaune chloré, peu stable, de point de fusion instantanée 120° environ, provenant de la fixation de ClH sur le composé jaune. Ce chlorhydrate perd très facilement son ClH pour redonner le corps azoté primitif : il suffit de le chauffer légèrement ou de le laver à l'eau. Il n'est pas possible, avec lui, comme avec le chlorhydrate du corps blanc, d'obtenir du rubrène, par simple chauffage. Ce chlorhydrate se dissout aisément dans l'alcool, en donnant des solutions qui s'hydrolysent très facilement pour donner le diphenyl-paraméthylbenzoyléthylène $(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}^6\text{H}^4\text{CH}^3$ de point de fusion 93°-94°.

Les autres propriétés du corps jaune azoté sont les mêmes que celles déjà signalées pour le corps analogue de la série précédente.

Nous signalerons, en particulier, son hydrolyse facile en présence d'acide, qui aboutit au diphenyl-paraméthylbenzoyléthylène.



Inversement cette cétone chauffée avec de l'aniline, en présence d'un peu de ZnCl_2 et de chlorhydrate d'aniline, donne le corps jaune.

Analyse (Dosage de N)

Substance	Vol. de N	Température	Pression	N %
0 g. 6011	20 cm ³ 2	22°1	764 mm.	3,79
0 g. 4783	16 cm ³ 3	15°	736 mm. 7	3,84
Calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^{20}\text{N}$:				3,75

2) **Corps blanc.** — *Propriétés.* — Ce composé cristallise en aiguilles incolores de point de fusion 118°-119° (bain d'acide sulfurique).

Il est un peu soluble dans l'éther, l'alcool, soluble dans le benzène.

Ses propriétés sont analogues à celles du corps blanc de la série précédente.

Son chlorhydrate qui a un point de fusion instantanée de 127°-130° (au bloc Maquenne), donne du méthylrubrène par chauffage.

En milieu alcool méthylique acide sulfurique dilué, apparait l'éther-oxyde $(\text{C}^6\text{H}_5)^2\text{C}(\text{OCH}^3) - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}^6\text{H}_4\text{CH}^3$.

Sa transformation en dérivé jaune s'effectue, très facilement, comme précédemment, en présence de chlorhydrate d'aniline.

Analyse (Dosage de N)

Substance	Vol. de N	Température	Pression	N %
0 g. 5371	18 cm ³ 5	20°	742 mm. 6	3,82
0 g. 5624	19 cm ³ 5	21°	744 mm. 6	3,84
Calculé pour C ²⁸ H ²³ N :				3,75

C. — Série 1,1 diphényl ... 3 βnaphtyl



Aniline. — α) Corps jaune. — Préparations. — Ce dérivé s'obtient par les méthodes déjà indiquées précédemment dans les autres séries, en particulier en chauffant la solution d'éther chlorhydrique dans l'aniline, pendant quelques minutes, à la température d'ébullition de la base. En traitant par l'éther, le corps jaune précipite. Par purification dans la ligroïne, on obtient un produit de point de fusion 149°-150° (bain d'acide). A partir de 5 g. d'éther chlorhydrique, on obtient 4 g. de dérivé pur (Rendement 80 %).

β) Corps blanc. — Préparation. — 4 g. d'éther chlorhydrique et 6 g. d'aniline sont chauffés vers 50° au bain-marie. La solution rougit, puis le chlorhydrate d'aniline précipite. On arrête alors la réaction en refroidissant et en étendant la solution avec un excès d'alcool. Tout se dissout.

Après amorçage, se précipite un mélange de corps blanc et de corps jaune. La séparation des deux corps est rendue difficile par suite du fait qu'ils ont, à peu près, la même solubilité dans tous les solvants. Aussi, doit-on

s'efforcer d'obtenir, dans la préparation, un mélange riche en corps blanc. En opérant dans les conditions indiquées, le corps jaune apparaît seulement en petites quantités.

On épuise le mélange par l'alcool ordinaire, à chaud, en quantité insuffisante pour tout dissoudre. Après quelques épuisements (6 avec les quantités indiquées) on obtient un corps blanc à peu près débarrassé de corps jaune.

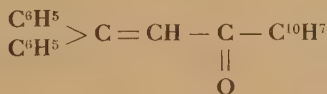
Par cristallisation dans l'alcool éthylique, on obtient un corps fondant à 146°-147° (au bain d'acide).

α) **Corps jaune.** — *Propriétés.* — Il cristallise en petits rectangles jaunes, de point de fusion 149°-150°. Il est assez peu soluble dans l'éther, l'alcool, la ligroïne à froid, il se dissout notablement dans l'alcool et la ligroïne (Eb. 80°-100°) à chaud.

Ses propriétés générales sont les mêmes que celles indiquées pour les corps analogues.

Par action de ClH sur une solution benzénique du dérivé jaune, on obtient un chlorhydrate jaune, de point de fusion instantanée 156°-159°, qui perd facilement son ClH, pour redonner le corps primitif.

Par hydrolyse, en milieu acide-alcool, on obtient facilement le diphényl-βnaphtoyléthylène



Inversement, cette cétone chauffée avec de l'aniline et un peu de ZnCl² redonne le composé jaune.

Analyse (Dosage de N)

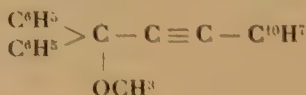
Substance	Volume de N	Température	Pression	N %
0 g. 5231	15 cm ³ 4	15°	763 mm.	3,44
0 g. 6040	18 cm ³ 1	19° 5	762 mm. 8	3,43
		Calculé pour C ³¹ H ²³ N :		3,42

3) **Corps blanc.** — *Propriétés.* Il cristallise en aiguilles incolores de point de fusion 146°-147° (bain d'acide).

Il est assez peu soluble dans l'éther, l'alcool, la ligroïne à froid, il se dissout facilement, à chaud, dans l'alcool.

Ce corps forme avec ClH, un chlorhydrate de point de fusion 157°-159° qui, chauffé, donne du benzorubène.

Par action ménagée de l'alcool méthylique en milieu acide sulfurique, on obtient l'éther-oxyde



Comme les dérivés blancs analogues, il se transforme en dérivé jaune de point de fusion 162°-163°, lorsqu'il est chauffé en présence de chlorhydrate d'aniline.

Analyse (Dosage de N)

Substance	Volume de N	Température	Pression	N %
0 g. 7116	22 cm ³ 5	21°	730 mm. 6	3,44
0 g. 4582	13 cm ³ 7	21°	764 mm.	3,40
		Calculé pour C ³¹ H ²³ N :		3,42

D. — Série 1,1 diphenyl ... 3 parabromophényl



Aniline. — Par action de cette base on obtient deux

isomères, l'un blanc de point de fusion 151°-152°, l'autre jaune de point de fusion 138°-139°.

2) **Corps jaune.** — *Préparation.* — On utilise les mêmes méthodes de préparation que dans les autres séries. Quand on chauffe directement l'éther chlorhydrique avec l'aniline, la masse rougit d'abord, puis verdit ensuite. Le changement de coloration indique nettement, dans cette série, les deux étapes de la réaction. On peut constater, en effet, pendant le rougissement de la solution, la présence du corps blanc aniliné; celui-ci disparaît ensuite lors de l'apparition de la teinte verte. On traite ensuite par l'alcool, le corps jaune précipite. On purifie par cristallisation dans la ligroïne. On obtient ainsi un corps de point de fusion 138°-139°.

3) **Corps blanc.** — *Préparation.* — On chauffe vers 68°-70° un mélange de 8 g. d'éther chlorhydrique et 10 g. d'aniline. Tout se dissout peu à peu, le liquide se colore en rouge, du chlorhydrate d'aniline apparaît. La température de la solution s'élève rapidement jusque vers 78°-80°. On arrête la réaction avant l'apparition de la teinte verte signalée plus haut.

On refroidit, traite par l'alcool. On obtient environ 7 g. d'un précipité constitué en majeure partie de corps blanc aniliné. Le corps jaune se forme en petite quantité. La séparation du corps blanc se fait facilement en traitant la masse cristalline par l'éther, qui le dissout seul; le corps jaune, très peu soluble dans ce solvant, est aisément séparé.

La meilleure façon de purifier le corps blanc consiste à ajouter de l'alcool à la solution étherée précédente et évaporer l'éther à froid.

On obtient ainsi un produit de point de fusion 151°-152° (bain d'acide).

α) **Corps jaune.** — *Propriétés.* — Il se présente sous forme de cristaux rectangulaires jaunes, de point de fusion 138°-139°.

Il est peu soluble dans l'éther, l'alcool et la ligroïne à froid, soluble dans le benzène, dans l'alcool et la ligroïne à chaud.

Comme dans les deux séries précédentes, il est possible d'isoler un chlorhydrate du dérivé jaune azoté. Ce dernier peut être obtenu par action de ClH sur le corps jaune mis en suspension dans l'éther, mais le composé obtenu rougeâtre est difficilement purifiable. Il est préférable de faire agir ClH sur une solution benzénique du produit. Un chlorhydrate jaune de point de fusion 143°-145° précipite alors aisément.

Ce chlorhydrate se décompose par la chaleur. Chauffé vers 50°-60°, il redonne le corps jaune primitif. Chauffé plus brutalement (150° pendant deux heures), il y a départ non seulement de ClH, mais aussi de chlorhydrate d'aniline. Si on essaie de faire cristalliser la masse rougeâtre obtenue (ne présentant pas en solution les raies caractéristiques du rubrène) on obtient, au bout d'un certain temps, des cristaux de cétone éthylénique et quelques cristaux orangés d'un corps que nous n'avons pu étudier.

Dissons dans l'alcool, ce chlorhydrate donne rapidement le diphenyl-parabromobenzoyléthylène :



Les propriétés du corps jaune azoté sont les mêmes que celles des corps analogues des autres séries.

En particulier, l'hydrolyse en milieu acide-alcool, aboutit au diphényl-parabromobenzoyléthylène.

Inversement cette cétone chauffée avec de l'aniline, un peu de ZnCl_2 et de chlorhydrate d'aniline redonne le corps jaune azoté.

Analyse (Dosage de N)

Substance	Volume de N	Température	Pression	N %
0 g. 5840	16 cm ³ 4	13°	738 mm. 5	3,20
0 g. 5450	15 cm ³ 5	13°	746 mm. 3	3,28
Calculé pour $\text{C}^{27}\text{H}^{20}\text{BrN}$:				3,19

2) **Corps blanc.** — *Propriétés.* — Il cristallise en aiguilles de point de fusion 151°-152°.

Il est assez soluble dans l'éther à froid (20 cm³ pour 1 g.), peu soluble dans l'alcool et la ligroïne.

Il forme avec CHI_3 , un chlorhydrate blanc de point de fusion 125°-127° (au bloc Maquenne). Ce nouveau produit, peu stable, devient violacé quand il est abandonné à l'air libre.

Chauffé, ce chlorhydrate donne du bromorubrène, mélangé de corps jaune azoté et d'un peu de corps blanc azoté.

Les autres propriétés du dérivé blanc azoté sont analogues à celles indiquées dans les autres séries, pour tous les corps blancs anilins.

En particulier, l'action de l'alcool méthylique, en présence de SO_3H_2 dilué, donne l'éther-oxyde méthylique du carbinol :



Analyse (Dosage de N)

Substance	Volume de N	Température	Pression	N %
0 g. 5464	16 cm ³	21°5	754 mm. 3	3,28
0 g. 6274	17 cm ³ 8	21°	762 mm.	3,22
Calculé pour C ²⁷ H ²⁰ BrN :				3,19

E. — Résumé

Nous résumons, ci-dessous, la liste des corps obtenus :

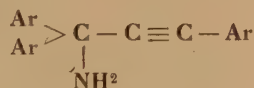
ETHERS CHLORHYDRIQUES	BASES	CORPS type blanc	CORPS type jaune
diphényl- phényléthynylcarbinol	Aniline	87°-88°	199°-200°
	Orthotoluidine	139°-140°	192°-193°
	Métatoluidine .	117°-118°	139°-140°
	Paratoluidine .	115°-116°	174°-175°
	Orthoanisidine	140°-141°	non cristallisé
	Paraanisidine .	non cristallisé	148°-149°
Diphényl-paratolyléthynyl- carbinol	Aniline	118°-119°	162°-163°
Diphényl-βnāphtyléthynyl- carbinol	Aniline	146°-147°	149°-150°
Diphényl - parabromophé- nyléthynylcarbinol. . . .	Aniline	151°-152°	138°-139°

CHAPITRE V

ÉTUDE DE L'ACTION DE L'AMMONIAC ET DES BASES ACYCLIQUES

Nous avons essayé de compléter les résultats obtenus précédemment, en traitant les éthers chlorhydriques par d'autres bases que l'aniline et ses dérivés.

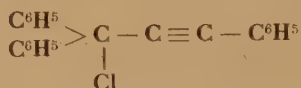
Par action de l'ammoniac, nous avons pu obtenir des dérivés azotés. Dans toutes les séries, il se forme des composés de propriétés analogues aux dérivés du type blanc aniliné. On peut les considérer comme résultant du remplacement du Cl de l'éther chlorhydrique par le résidu NH^2 .



Dans certains cas, il se forme, en petite quantité, des dérivés à point de fusion élevée provenant probablement d'une cyclisation de la chaîne initiale. Ces composés ont la propriété de donner avec les acides, des sels cristallisant en aiguilles vertes et dont les solutions sont fluorescentes vertes.

Le présent chapitre sera consacré aux préparations et aux propriétés de ces corps. Nous étudierons, à titre

d'exemple, l'action de l'ammoniac sur l'éther chlorhydrique du diphenyl-phényléthinylcarbinol.



Nous indiquerons ensuite, pour les autres séries, les résultats obtenus.

L'action de diverses bases secondaires a été essayée sur les éthers chlorhydriques; seule la diéthylamine, dans un cas particulier, nous a donné un dérivé azoté cristallisé. Aucune base tertiaire n'a permis l'isolement de corps azotés. Nous avons vu que de telles bases ont grande tendance à donner surtout des corps chlorés intermédiaires.

A. — Dérivés de l'ammoniac

1^o Série 1,1 diphenyl ... 3 phényl.



a) *Préparation*. — Le dérivé azoté issu de l'ammoniac s'obtient par action d'un courant de gaz NH_3 sec agissant sur l'éther chlorhydrique placé en milieu alcool absolu. Dans les autres milieux, benzène, éther, etc... la réaction s'oriente d'une autre façon : formation de dérivés chlorés.

La préparation du composé, dans cette série, est beaucoup plus délicate que dans les autres. On ne devra pas oublier que dans le milieu utilisé, l'éther chlorhydrique a grande tendance à se transformer en cétone éthylique, en présence d'une trace d'acide : aussi doit-on

opérer toujours avec un excès d'ammoniac. De plus, le produit formé étant résineux, il est bon d'opérer avec une vive agitation.

L'appareil à réaction se compose d'un matras Pyrex, muni d'un réfrigérant ascendant et d'un appareil à agitation mécanique. Le gaz ammoniac, sec, arrive par l'intermédiaire d'un tube renfermant un thermomètre. Celui-ci permet de surveiller la température et peut servir au besoin d'agitateur pour déboucher l'extrémité du tube d'arrivée de gaz.

On place dans le matras, environ 40 cm³ d'alcool absolu, que l'on sature d'ammoniac à la température d'ébullition de ce solvant. On introduit ensuite 10 g. d'éther chlorhydrique et fait passer le gaz NH³ bulle à bulle. On maintient la température à 70° environ, pendant quatre heures. La masse fondue, qui ne se dissout pas dans l'alcool, devient peu à peu rougeâtre et visqueuse. Au bout du temps indiqué on arrête l'opération. La masse résineuse, isolée, se durcit en quelques minutes, si l'opération a été bien conduite. Après lavage et séchage, on traite par l'éther de pétrole. Tout se dissout, sauf du chlorhydrate d'ammoniac qui est alors séparé par filtration. Dans le filtrat se dépose peu à peu un précipité blanc, après agitation et amorçage.

Ce précipité comprend encore du NH⁴Cl, un corps blanc azoté de point de fusion 95°-95°5, un peu de chlorhydrate de ce corps et une petite quantité d'un autre corps azoté de point de fusion 260° environ.

Séparation. — Par lavage à l'eau, on élimine le NH⁴Cl et un peu de chlorhydrate du corps azoté.

La séparation des autres corps est assez pénible si l'on

veut opérer uniquement par cristallisation. Il est préférable d'opérer de la façon suivante. On traite par l'éther. On sépare, par filtration, le chlorhydrate et la plus grosse partie du corps fondant à 260°, insolubles dans ce solvant. Dans l'éther sont dissous le corps de point de fusion 95°-96° et un peu du corps de point de fusion 260°. On fait barboter un courant de ClH dans la solution éthérée : on obtient ainsi un très abondant précipité de chlorhydrate du corps de point de fusion 95°-96°. L'autre composé, en très petite quantité, donne avec l'acide un produit verdâtre qui reste dissous. En lavant le chlorhydrate deux à trois fois à l'éther, on peut l'obtenir très blanc (point de fusion 166°-167°). Par décomposition avec une base étendue, vers 50°-60°, il donne le corps de point de fusion 95°-96° à peu près pur.

Une cristallisation dans l'alcool donne un corps très pur de point de fusion 95°-96°.

La séparation du chlorhydrate et du corps fondant à 260°, s'effectue au moyen de l'alcool qui dissout facilement le chlorhydrate seul.

Dans les eaux-mères alcooliques de la préparation, on peut récupérer du chlorhydrate du corps fondant à 95°-96°.

La solution d'éther de pétrole amenée à sec, laisse déposer des résines. Ces résines incristallisables contiennent un peu de rubrène et un peu de cétone éthylénique.

Le rendement en corps de point de fusion 95°-96° est d'environ 40 à 50 % et en corps de point de fusion 260° de 1 % environ.

b) Propriétés du corps de point de fusion 95°-96°. — Il se présente sous forme de bâtonnets incolores ayant un point de fusion 95°-96° (bain d'acide sulfurique).

Il est soluble facilement dans l'éther, le benzène et le sulfure de carbone, un peu soluble dans l'alcool froid, très soluble à chaud dans ce solvant. Il est très peu soluble dans l'éther de pétrole.

C'est un corps très stable quand il est bien pur. Par chauffage, il ne peut pas être transformé en rubrène, contrairement à son chlorhydrate qui en donne facilement.

Par action de ClH agissant sur le dérivé en solution éthérée, on peut isoler un chlorhydrate bien cristallisé de point de fusion instantanée 166° - 167° (au bloc Maquenne).

Ce chlorhydrate est assez soluble dans l'eau froide; il perd facilement son ClH , par simple ébullition de la solution aqueuse ou par action des bases diluées, et redonne le produit azoté initial.

Ce chlorhydrate est décomposé par la chaleur. Des essais systématiques ont montré que, chauffé à 200° pendant 30 minutes, ce sel libère du chlorhydrate d'ammoniac. La résine rouge obtenue, dissoute dans l'éther, laisse déposer du rubrène et une grande quantité d'un corps jaune d'un point de fusion 245° . Ce dernier produit est identique à l'hydrocarbure, satellite du rubrène, décrit par Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et P. LOTTE (1).

Par hydrolyse, le corps azoté étudié donne le diphénylbenzoyléthylène $(\text{C}^6\text{H}_5)^2\text{C} = \text{CH} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}_5$; il suffit de chauffer à l'ébullition une solution alcoolique du produit, renfermant 10 % de SO^3H^2 concentré, pour obtenir une transformation intégrale.

A froid, ou à température peu élevée, l'apparition de

(1) Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et P. LOTTE, *Bull. Soc. Chim.*, (4), t. 47, p. 221 (1930).

cétone ne se fait que très lentement : il ne nous a pas été possible d'isoler d'éther-oxyde au cours de l'opération, comme nous avons pu le faire avec les dérivés blancs de l'aniline.

Divers essais de diazotation ne nous ont donné que des résines qui n'ont pas cristallisé, et qui, à la longue, se transforment en cétone éthylénique, le diphénylbenzoyléthylène.

Nous avons soumis le dérivé à l'action de l'iodure de méthylmagnésium pour doser les H acides qu'il pourrait renfermer.

Nous avons constaté, avec l'appareil habituel déjà utilisé précédemment, qu'une molécule d'H est libérée dès la mise en présence de la solution du dérivé azoté et du magnésium. Une autre molécule est ensuite libérée, lentement, si l'on chauffe vers 95°.

Le corps étudié se comporte donc comme une amine primaire (1).

Les résultats obtenus ont été les suivants, les notations étant celles déjà indiquées précédemment :

TEMPÉRATURE DE LA RÉACTION	M	m	Vt	t	H	h	N trouvé	THÉORIQUE
15°	283	0.2302	16,5	10	770,4	145	0,875	1
95° pendant 30 m.	283	0.2302	28	14	770,4	145	1,46	2
95° pendant 2 h	283	0.2302	32	14	770,4	145	1,67	2

(1) J. SUDBOROUGH et H. HIBBERT, *Chem. Soc.*, t. 95, p. 477, (1909).

L'examen du tableau ci-contre montre qu'il y a un déficit : à froid, 0,87 molécule au lieu d'une et à chaud 1,67 — 0,87 — 0,8 molécule, sont libérées par l'action du magnésium. Néanmoins les chiffres trouvés indiquent bien la libération successive des deux molécules d'H.

Dosage d'azote

Substance	Vol. de N	Température	Pression	N % trouvé
0 g. 3050	13 cm ³ 8	20°	753 mm. 7	5,11
0 g. 2775	12 cm ³ 6	20°	751 mm. 1	5,11
Calculé pour C ²¹ H ¹⁷ N :				4,94

Cryoscopie. Dans le benzène (K = 52)

Substance	Solvant	Abaissement	Poids moléculaire trouvé
0 g. 5226	52 g. 43	0°,212	244
0 g. 5910	52 g. 43	0°,220	266
Calculé pour C ²¹ H ¹⁷ N :			283

c) *Propriétés du corps de point de fusion 260°*. — Ce corps, obtenu en trop petite quantité, n'a pu être étudié pour cette raison.

C'est un corps azoté, peu soluble dans l'alcool, l'éther, cristallisant en fines aiguilles incolores.

Il forme avec ClH, un chlorhydrate, très soluble dans l'alcool, cristallisant en aiguilles vertes, les solutions alcooliques de ce corps ont une belle fluorescence verte.

Par chauffage, ce chlorhydrate perd ClH et redonne le corps primitif.

Ni le corps de point de fusion 260°, ni son chlorhydrate ne donnent de rubrène par chauffage.

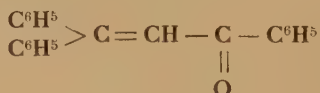
Son hydrolyse n'a pu être effectuée : le chauffage, pendant six jours, en tube scellé, en présence de ClH

seul, ou de ClH et d'alcool, ou de BrH et d'alcool, l'a laissé complètement inaltéré. Par ses propriétés ce corps se rapproche d'un produit analogue obtenu dans la série du diphenyl-paratolyléthynylcarbinol.

d) *Constitution.* — 1° *Dérivé de point de fusion 95°-96°.* — Le dérivé de point de fusion 95°-96° répond à la formule brute $C^{21}H^{17}N$, correspondant à l'union d'une molécule d'éther chlorhydrique à une molécule d'ammoniac et départ d'une molécule de ClH :

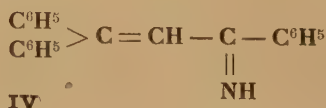
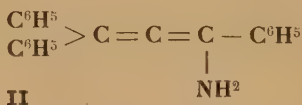
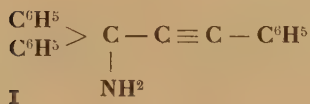


Par hydrolyse, il donne la cétone



La chaîne carbonée initiale de l'éther chlorhydrique se trouve donc dans le produit étudié, comme dans les dérivés arylaminés, étudiés au chapitre précédent.

Les trois formules envisagées, à propos de ces dérivés azotés arylaminés sont encore possibles :



En présence de l'iodure de méthylmagnésium le dérivé ammonié se comporte comme une amine primaire, un premier atome d'H est libéré à froid, un deuxième à chaud.

Nous sommes donc en présence d'un dérivé du type I, analogue aux dérivés blancs issus de l'aniline.

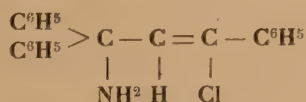
La constitution de ces derniers corps a été établie, avec une grande certitude, par suite du fait que l'alcoolyse, en milieu alcool-acide, donne un éther-oxyde acétylénique. Avec les corps ammoniés, nous n'avons pu mettre en évidence la formation de cet éther-oxyde, avant l'apparition de la cétone éthylénique, terme final de leur hydrolyse.

Mais avec eux, cette hydrolyse nécessite des moyens d'action assez vigoureux. Si nous prenons, par exemple, les résultats expérimentaux trouvés dans la série du diphenylparabromophényléthinylcarbinol nous avons noté :

a) à froid, en présence de ClH et d'alcool, une durée de deux heures pour réaliser la transformation.

b) à chaud, en présence de SO^4H^2 et d'alcool, un temps de chauffage de cinq heures. Or, dans les mêmes conditions, l'éther-oxyde est transformé très rapidement en cétone : avec ClH en une dizaine de minutes et avec SO^4H^2 , presque instantanément. Donc pendant l'hydrolyse du dérivé ammonié, l'éther-oxyde, s'il s'en produit, est détruit dès sa formation et ne peut être mis en évidence.

Il est permis, du reste, de supposer que le passage de la cétone s'effectue par le mécanisme proposé au chapitre précédent : addition de l'acide sur la triple liaison :



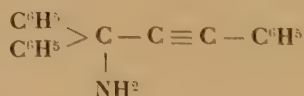
puis départ de NH^3 , et hydrolyse suivant le mode indiqué. Dans le cas des dérivés blancs aniliné, le radical aminé est transformé par l'acide avant l'addition de CHI ; dans le cas du dérivé ammonié blanc le radical NH^2 peut rester inaltéré : la formation d'éther-oxyde ne peut alors être mise en évidence.

Une autre propriété qui rapproche le dérivé ammonié blanc des dérivés blancs est la formation de rubrène à partir de son chlorhydrate. La constitution de ces corps doit donc être semblable.

Nous avons établi que les dérivés blancs aniliné se transforment en dérivés jaunes par chauffage en présence du chlorhydrate de la base. Aucun fait semblable n'a été constaté ici. Par chauffage, en présence de chlorhydrate d'ammoniac, nous avons mis en évidence dans certaines séries, la formation d'un nouveau corps, caractérisé par la fluorescence verte des solutions de son chlorhydrate, et obtenu aussi au cours de l'action de l'ammoniac sur les éthers chlorhydriques. Il est probable que dans ce cas, nous avons réalisé une cyclisation de la chaîne.

Enfin la forme cristalline rapproche également le dérivé étudié du dérivé blanc aniliné, du carbinol et de ses dérivés : éthers-oxydes, éthers-sels.

Tous ces faits nous permettent de conclure que nous sommes en présence d'un dérivé du type :



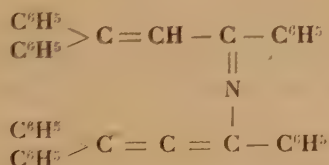
2° *Constitution du dérivé à point de fusion élevé.* — Ce dérivé a toujours été obtenu en petite quantité. De ce fait, nous n'avons pu étudier ses propriétés que très

sommairement, sa constitution est donc incertaine. Les analyses de produits analogues obtenus dans la série du diphényl-paratolyléthynylcarbinol indiquent que nous sommes en présence de corps provenant de l'union de deux molécules de corps ammoniés, avec perte d'une molécule de NH_3 .

Nous pouvons, tout d'abord, songer à attribuer à un tel composé, la composition d'une cétiso-cétimine. Par analogie avec les résultats trouvés avec l'aniline il est permis, en effet, de supposer que le corps blanc ammonié est susceptible de se transformer en cétimine :



Or, les cétimines de ce type sont instables ⁽¹⁾, elles donnent facilement par doublement de la molécule et perte de NH_3 une cétiso-cétimine

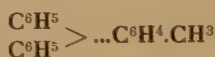


Cette constitution est néanmoins peu probable : l'hydrolyse des cétiso-cétimines est en effet très aisée, or dans le cas du corps étudié, nous ne sommes pas parvenu à réaliser une telle opération.

Nous sommes probablement en présence d'un dérivé provenant d'une cyclisation de la chaîne.

(1) Ch. MOUREU et G. MIGNONAC, *Ann. de Chim.* 3^e série, t. 11, p. 348, 1920.

2° Série 1,1 diphényl ...3 paratolyl



a) *Préparation.* — Les dérivés azotés provenant de l'ammoniac s'obtiennent en milieu alcool par la méthode employée dans la série du diphényl-phényléthynyl-carbinol : action du gaz NH^3 sur l'éther chlorhydrique du carbinol. Il est inutile ici d'utiliser l'alcool absolu. L'appareil employé est le même que celui décrit précédemment.

La préparation, plus facile que dans la série précédente, s'effectue à une température d'environ $85^\circ\text{--}90^\circ$; le temps de chauffage est de trois quarts d'heure à une heure, quand on opère sur 10 g. d'éther chlorhydrique.

Après refroidissement, des cristaux se déposent.

α) Ces cristaux sont essorés et lavés à l'alcool. Ils sont constitués par du NH^4Cl , un mélange de deux corps azotés, dont l'un a un point de fusion de 250° , l'autre un point de fusion de 280° , et enfin un peu de chlorhydrate d'un dérivé ammonié. Ces cristaux sont lavés à l'eau pour éliminer le NH^4Cl , à l'alcool pour enlever le chlorhydrate et enfin séchés.

Le faible rendement de l'opération (1 g. de produit impur à partir de 14 g. d'éther chlorhydrique) ne nous a pas permis de mener à bien une séparation complète. Le procédé employé consiste à dissoudre l'ensemble des deux corps dans le benzène, concentrer à tout petit volume et traiter par un excès d'acétone à froid. Le précipité obtenu est enrichi en corps de point de fusion 280° . Un certain nombre de traitements analogues permet la séparation.

β) La solution alcoolique est amenée à sec, par chauffage sous vide, et le résidu est repris par l'éther qui dissout une partie de la résine obtenue.

La portion insoluble dans l'éther, peu importante, est constituée surtout par un mélange des deux corps azotés de point de fusion 250° et point de fusion 280° avec un peu de NH^1Cl et de chlorhydrate d'un dérivé ammonié de point de fusion 108°-109°. La partie soluble dans l'éther est constituée surtout par le dérivé ammonié de point de fusion 108°-109°. Pour isoler ce dernier corps, sans difficulté, il est préférable de préparer et de purifier son chlorhydrate. On fait passer dans la solution étherée un lent courant de ClH gaz, le chlorhydrate précipite. Le précipité verdâtre obtenu, séparé, se purifie facilement par lavage à l'acétate d'éthyle, ce dernier solvant dissout aisément l'impureté verte fluorescente qui n'est autre que le chlorhydrate du produit de point de fusion 250°.

On décompose ensuite par une solution aqueuse de CO^3Na^2 . Le précipité obtenu est lavé à l'eau, séché et cristallisé dans l'alcool,

Le rendement en produit pur est d'environ 7 g. pour 14 g. d'éther chlorhydrique (Rendement 50 % environ).

b) *Propriétés du dérivé de point de fusion 108°-109°.* — C'est un corps cristallisant en aiguilles incolores, de même forme que celles des cristaux du carbinol. Il fond à 108°-109° (au bain d'acide). Il est soluble dans l'éther, le benzène, un peu moins soluble dans l'alcool.

Très stable, il se conserve sans altération. Chauffé, il distille sans décomposition notable.

Par union avec ClH , il forme un chlorhydrate blanc de point de fusion 185°-189° (au bloc Maquenne). Ce dernier

corps régénère le produit primitif sous l'action des bases faibles.

La chaleur décompose ce chlorhydrate. Par chauffage pendant une heure à 200°, il a été trouvé dans les produits de décomposition :

1° du NH^1Cl ;

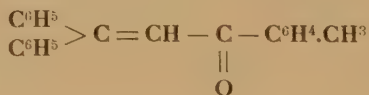
2° du dérivé azoté de point de fusion 108°-109°, provenant d'un simple départ de ClH ;

3° du méthyl-rubrène, identifié par son point de fusion ;

4° du mélange des deux corps azotés de point de fusion 250° et 280°, identiques à ceux trouvés lors de la préparation des dérivés azotés issus de l'ammoniac.

Nous n'avons pas trouvé d'hydrocarbure jaune satellite du rubrène, comme il s'en produit dans la série précédente.

Par hydrolyse le corps azoté de point de fusion 108°-109° donne la cétone éthylénique



le diphenyl-paraméthylbenzoyléthylène.

L'hydrolyse ne s'effectue qu'à chaud : elle nécessite l'ébullition pendant trente minutes, d'une solution alcoolique du dérivé contenant un acide SO^1H^2 ou ClH .

A froid, il n'y a pas de réaction sensible : au bout de deux mois, la majeure partie du dérivé mis en expérience est encore inaltérée.

En chauffant pendant deux heures à 170° environ, un mélange de NH^1Cl et de dérivé ammonié, on fait appa-

raître les deux corps azotés de point de fusion 250° et 280° . Cette réaction rend compte de la présence de ces corps au cours de l'action de NII^3 sur l'éther chlorhydrique : une partie du produit ammonié réagit sur NH^4Cl libéré pendant l'opération et donne ces composés.

Analyses (Dosage de N)

Substance	Volume de N	Température	Pression	N %
0 g. 4120	17 cm^3 5	23°	765 mm. 5	4,80
		Calculé pour $\text{C}^{22}\text{H}^{19}\text{N}$:		4,71

Dosage de Cl du chlorhydrate

Par ébullition pendant 1 h. 30 avec 100 cm^3 d'eau additionnés de 25 cm^3 de $\text{NO}^3\text{AgN}/10$, puis dosage par la méthode de Charpentier-Volhard.

Substance	$\text{NO}^3\text{AgN}/10$	$\text{SCNAm (N}/10 \times 1,08)$	Cl %
0 g. 2718	25 cm^3	15 cm^3 65	10,56
		Calculé pour $\text{C}^{22}\text{H}^{19}\text{N}, \text{HCl}$:	10,64

c) *Propriétés des dérivés azotés de point de fusion 250° et 280° .* — Ces corps étant obtenus avec un rendement faible n'ont pu être étudiés que très sommairement.

Le corps de point de fusion 250° donne, sous l'action de ClH , un chlorhydrate dont les solutions sont vert fluorescent. Ce chlorhydrate perd facilement son ClH sous l'action de la chaleur en reformant le corps primitif.

Le corps de point de fusion 280° n'a pas cette propriété.

Les essais d'hydrolyse n'ont donné aucun résultat comme dans la série précédente.

Nous avons pu effectuer deux analyses : l'une sur le corps de point de fusion 250° (obtenu en plus grande

quantité), l'autre sur un mélange des deux corps de point de fusion 250° et 280°. Nous avons obtenu les résultats suivants :

Substance	Volume de N	Température	Pression	N %
0 g. 4880	10 cm ³ 5	21°	762 mm. 1	2,44
0 g. 5226	11 cm ³ 2	21°	760 mm. 9	2,41

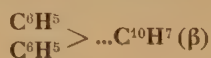
Ces deux analyses indiquent que les deux corps sont isomères.

Ils peuvent être envisagés comme répondant à la formule C⁴⁴H³⁵N (théorie N % 2,41). Cette formule brute indiquerait que ces corps peuvent être considérés comme résultant de l'union de deux molécules du corps ammonié précédent, avec perte d'une molécule de NH³.



Il n'a pas été possible d'effectuer d'autres analyses de ces produits.

3° Série 1,1 diphenyl ... 3 βnaphtyl.



a) *Préparation.* — La préparation s'effectue en milieu alcool ordinaire, par action du gaz ammoniac sur l'éther chlorhydrique pendant une demi-heure à trois quarts d'heure. L'appareil utilisé est celui qui a été décrit précédemment.

Le précipité obtenu après opération est constitué par le dérivé blanc ammonié mélangé de CINH¹. Il ne se forme pas d'autres dérivés.

Pour purifier le corps obtenu, il est commode de passer par l'intermédiaire de son chlorhydrate. Ce dernier composé est très sensible à l'action de l'acide chlorhydrique libre, aussi doit-on prendre quelques précautions dans sa préparation. On dissout le dérivé ammonié à purifier dans le benzène et non dans l'éther, comme dans les préparations précédentes. On fait passer un lent courant de ClH gaz. Après le passage de quelques bulles, on amorce la cristallisation, puis on continue l'action de ClH . Il faut éviter soigneusement un excès de gaz qui fait jaunir le chlorhydrate. Il est bon de séparer celui-ci des eaux-mères dès qu'il s'en est formé une quantité notable. En prenant les précautions précédentes, on obtient d'emblée un produit bien blanc qui fond à 157° - 159° en se décomposant.

Le chlorhydrate obtenu est décomposé par une solution aqueuse de CO^3NaH à l'ébullition. On lave et on sèche.

On purifie par dissolution dans l'alcool à chaud et précipitation à froid (110 cm^3 pour 4 g. de dérivé ammonié).

A partir de 5 g. d'éther chlorhydrique, on obtient ainsi, après purification, $3,5\text{ g.}$ environ, de dérivé fondant à 133° - 134° (bain d'acide). Rendement 70% environ.

b) *Propriétés.* — Ce composé cristallise en aiguilles incolores de point de fusion 133° - 134° au bain d'acide.

Il est soluble dans l'éther, le benzène, peu soluble dans l'alcool à froid. Il forme facilement avec ClH un chlorhydrate de point de fusion 157° - 159° . (au bloc Maquenne).

Ce chlorhydrate, comme ceux des séries précédentes, est susceptible de donner un rubrène par chauffage : le dibenzo-rubrène.

Par hydrolyse, le dérivé azoté et son chlorhydrate donnent la cétone éthylénique $(C^6H^5)_2C \equiv CH - CO - C^{10}H_7$ (3) : le diphényl- β -naphtoyléthylène (¹) de point de fusion 168°-169°. Dans cette série, comme dans les précédentes, cette hydrolyse s'effectue rapidement à chaud et très lentement à froid.

Analyses (Dosage de N)

Substance	Volume de N	Température	Pression	N %
0 g. 5422	19 cm ³ 6	15°	765 mm. 7	4,23
		Calculé pour C ²⁵ H ¹⁹ N :		4,21

4^e Série 1,1 diphényl ... 3 parabromophényl



a) *Préparation.* — Par action du gaz ammoniac sur l'éther chlorhydrique, en solution alcoolique, on obtient un dérivé blanc azoté de point de fusion 111°-112° et de l'éther-oxyde du diphényl-parabromophényléthinylcarbinol $(C^6H^5)_2C(OC^2H^5) - C \equiv C - C^6H^4Br$. Il ne se forme pas de quantités appréciables d'autres produits azotés comme dans d'autres séries ; en revanche, l'éther-oxyde éthylique apparaît, alors qu'il n'en a pas été trouvé précédemment.

On opère dans l'appareil habituel, en chauffant pendant deux heures à la température d'ébullition de l'alcool. On sépare le précipité obtenu après refroidissement, on le lave à l'eau.

(1) A. WILLEMART, *Ann. Chim.*, X^e série, t. 12 p. 393, 1929.

La séparation du corps azoté et de l'éther-oxyde s'effectue par l'intermédiaire du chlorhydrate du corps ammonié. On dissout dans l'éther, le précipité obtenu ci-dessus et on traite la solution par ClH gaz. Le chlorhydrate précipite aussitôt après amorçage. Ce produit décomposé par une solution aqueuse de carbonate de soude donne le corps ammonié cherché.

Par cristallisation dans l'alcool ordinaire, on obtient un dérivé de point de fusion 111° - 112° (bain d'acide).

A partir de 9 g. d'éther chlorhydrique, on obtient 8 g. 5 de mélange d'éther-oxyde et de corps azoté. De ce mélange, on retire 4 g. de dérivé ammonié pur. Rendement 40 % environ.

b) *Propriétés.* — Ce corps cristallise en aiguilles incolores de point de fusion 111° - 112° (au bain d'acide). Il est soluble dans l'éther, le benzène, le sulfure de carbone, peu soluble dans l'alcool à froid, soluble à chaud dans ce solvant.

C'est un produit très stable qui se conserve sans altération.

Par action de ClH , il forme un chlorhydrate assez stable qui fond à 155° - 160° en se décomposant.

Ce chlorhydrate, par chauffage, donne assez facilement du dibromorubrène.

Par hydrolyse, le corps azoté étudié donne la cétone éthylénique $(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{C} = \text{CH} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5\text{Br}$: le diphényl-parabromobenzoyléthylène.

Nous avons effectué cette hydrolyse de diverses façons, dans le but de rechercher si des produits intermédiaires ne se forment pas au cours de cette opération.

a) par ClH en milieu alcool ; à froid, le précipité de

cétone éthylénique apparaît lentement (deux heures): à chaud, la précipitation a lieu plus rapidement.

b) par $\text{SO}^{\text{II}}\text{H}^2$ en milieu alcool. A froid, on peut laisser le dérivé étudié en présence d'une solution alcoolique à 10 % de $\text{SO}^{\text{II}}\text{H}^2$, sans qu'il y ait une transformation rapide: après un mois de contact, nous n'avons constaté que l'apparition d'un peu de cétone. A chaud, vers 60° , nous avons constaté qu'après deux heures, il n'y a pas de transformation sensible: après cinq heures, à la température d'ébullition de l'alcool, nous avons encore trouvé du dérivé non transformé, en présence d'une grande quantité de cétone.

Le dérivé étudié est donc relativement stable en présence des agents hydrolysants.

La préparation du dérivé ammonié donne en même temps que ce corps azoté, l'éther-oxyde méthylique $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{C}(\text{OC}^2\text{H}^5) - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}^6\text{H}^4\text{Br}$. Ce fait n'a été observé que dans la série actuelle. Comment cet éther-oxyde peut-il se former?

On pourrait d'abord penser que ce composé est un intermédiaire dans la transformation de l'éther chlorhydrique en corps ammonié. Cette hypothèse est à éliminer du fait que l'éther-oxyde, chauffé en milieu alcool en présence de NH^3 , dans les conditions opératoires décrites ci-dessus, ne subit aucune transformation. Les essais ont lieu pendant 2, 4, 6 heures sans qu'aucun résultat n'ait été obtenu.

Cet éther-oxyde pourrait provenir d'une transformation du dérivé ammonié. Nous devons rejeter encore cette hypothèse, car ce dernier composé est très stable en présence d'alcool, en milieu ammoniacal.

L'éther-oxyde provient donc, simplement, du remplacement direct de Cl de l'éther chlorhydrique par OC^2H^5 , sous l'influence de la base NH^3 .

L'action de CINH^4 a été essayée.

Après chauffage, pendant 4 heures, à 200° , d'un mélange de NH^4Cl et de dérivé ammonié, on peut isoler un corps fondant vers 300° - 303° , très peu soluble dans l'éther. Ce composé, azoté, fixe ClH pour former un chlorhydrate cristallisant en aiguilles vertes. Celles-ci se dissolvent facilement dans l'alcool en donnant à ce solvant une fluorescence verte, très nette. C'est donc un corps analogue à celui qui, dans les autres séries, accompagne le dérivé ammonié lors de la préparation de ce dernier. Un tel produit, nous l'avons vu, n'apparaît pas dans la série actuelle au cours de la préparation, probablement par suite de la résistance du dérivé ammonié à l'action de CINH^4 .

Analyses (Dosage de N du corps ammonié)

Substance	Volumé de N	Température	Pression	N %
0 g. 5803	19 cm^3 5	18°5	764 mm.	3,88
0 g. 5571	19 cm^3	21°	761 mm. 2	3,87
Calculé pour $\text{C}^{21}\text{H}^{16}\text{BrN}$:				3,86

B. — Dérivé de la diéthylamine

Parmi les bases secondaires étudiées, seule la diéthylamine, par action sur l'éther chlorhydrique du diphenyl-parabromophényléthynylcarbinol nous a donné un produit azoté.

Dans la série du diphenyl-phényléthynylcarbinol, nous avons vu au chapitre III que l'action de cette base nous a donné le corps chloré intermédiaire.

Série 1,1 diphényl ... 3 parabromophényl



a) *Préparation.* — On chauffe à la température de 70°-80°, un ballon contenant de l'alcool. On y verse l'éther chlorhydrique à traiter. Tout se dissout. On verse alors la diéthylamine par petites portions, en tiédissant vers 50°-60°. La teinte de la solution alcoolique, d'abord jaune clair, devient peu à peu verte. Par refroidissement, le dérivé diéthylaminé précipite, mélangé d'éther-oxyde éthylique, de cétone éthyénique et d'éther chlorhydrique non transformé.

Pour isoler le dérivé diéthylaminé, on en forme son chlorhydrate par action de ClH sur une solution étherée du produit brut.

Le chlorhydrate obtenu est décomposé par une solution de carbonate de sodium à l'ébullition.

On purifie par cristallisation dans l'alcool.

b) *Propriétés.* — Ce corps cristallise en bâtonnets incolores, de point de fusion 133°-134°.

Il est soluble dans l'éther, le benzène, le sulfure de carbone, peu soluble dans l'alcool à froid, soluble à chaud dans ce dernier solvant.

Par action de ClH le dérivé arylaminé donne un chlorhydrate de point de fusion 147°-150°.

Comme les autres dérivés aminés, le dérivé diéthylaminé libre ne donne pas de rubrène par chauffage. Par contre, son chlorhydrate, chauffé brusquement, donne du rubrène en petite quantité. Si l'élévation de température est lente, il y a simplement dissociation en base libre et acide.

En chauffant vers 90°, pendant deux à trois heures, un mélange de dérivé diéthylaminé et d'éther chlorhydrique, on obtient un rubrène très pur, avec un rendement de l'ordre de 60-70 %.

Si l'on abandonne à froid une solution étherée d'éther chlorhydrique et de dérivé diéthylaminé, on voit bientôt se déposer un mélange des deux corps chlorés intermédiaires blancs trouvés dans cette série. Ces deux faits indiquent que le dérivé diéthylaminé agissant sur l'éther chlorhydrique favorise la formation des corps chlorés intermédiaires. Il agit à la façon des bases tertiaires.

Nous n'avons pu isoler de dérivé diéthylaminé dans la série du diphényl-phényléthynylcarbinol. Seul le dérivé chloré intermédiaire est apparu. Nous en voyons maintenant une explication : le dérivé diéthylaminé qui a pu se former en petite quantité, agissant sur l'éther chlorhydrique non transformé, donne le corps chloré intermédiaire, par analogie avec ce que nous venons de constater dans la série du diphényl-parabromophényléthynylcarbinol.

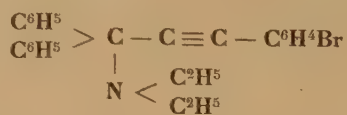
Par hydrolyse en milieu alcool-acide sulfurique, le dérivé étudié donne la cétone éthylénique $(C^6H^1)^2C = CH - CO - C^6H^1Br$. Cette hydrolyse nécessite une ébullition de quelques heures. A froid, elle est extrêmement lente. Nous n'avons pu isoler, avec certitude, un éther-oxyde, avant l'apparition de cétone. La petite quantité de composé dont nous disposions ne nous a pas permis de pousser cette étude plus avant.

Analyses (Dosage de N)

Substance	Volume de N	Température	Pression	N %
0 g. 5481	16 cm ³ 1	18°	760 mm. 3	3,37
		Calculé pour C ²⁵ H ²⁴ NBr :		3,35

Constitution. — Nous sommes en présence d'un produit analogue aux dérivés ammoniés décrits précédemment.

Sa formule développée est la suivante :



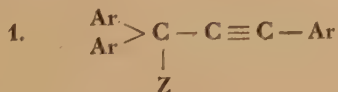
CHAPITRE VI

CONCLUSIONS

Nous nous proposons, en conclusion, de rassembler dans le présent chapitre, tous les résultats auxquels nous avons abouti et d'étudier les corps dérivés de la chaîne diarylaryléthynique au point de vue particulier de leur aptitude à la formation des rubrènes. Nous en déduirons le mode opératoire à utiliser dans la préparation de ces hydrocarbures et nous terminerons par quelques considérations sur le mécanisme de formation de ces composés.

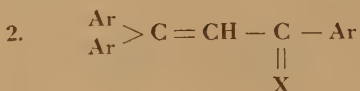
I. — Il ressort des travaux exécutés antérieurement par Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et leurs collaborateurs, et de ceux mentionnés dans le présent mémoire, que nous pouvons classer en trois catégories les corps connus, issus de la chaîne diarylaryléthynique.

Une première catégorie comprend les dérivés qui se rattachent directement au type acétylénique de cette chaîne



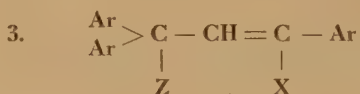
A cette catégorie appartiennent les carbinols, leurs éthers-sels, leurs éthers-oxydes et les dérivés azotés que nous avons pu préparer.

Un deuxième groupe renferme les dérivés du type éthylénique



Il comprend les cétones éthyléniques et les cétimines que nous avons isolées.

Enfin, une troisième catégorie de produits instables, dont nous avons entrevu l'existence et dont nous avons pu isoler quelques spécimens, se rattache au type



Dans cette classe se trouvent les chlorhydrates d'éthers chlorhydriques et tous les corps, dont nous soupçonnons l'existence, provenant d'une addition d'acide sur la triple liaison des composés de la classe 1.

Les produits du type 1 ont la propriété de pouvoir se transformer aisément en dérivés du type 2, probablement par l'intermédiaire de ceux du type 3.

Les composés de ces trois groupes ne peuvent se transformer tous, en rubrène, par chauffage direct.

Ceux de la classe 1, chauffés, sont susceptibles en général d'en fournir.

Ceux de la classe 2 n'en donnent pas directement.

Ceux de la classe 3 peuvent en donner, mais avec de mauvais rendements.

Nous avons pu en obtenir facilement avec ceux-ci, en opérant par la méthode indiquée par Ch. MOUREU,

Ch. DUFRAISSE et N. DRISCH ⁽¹⁾; chauffage avec du CO^3K^2 en milieu légèrement alcoolique.

Nous en concluons que dans la préparation du rubrène, à partir des dérivés du type 1, il nous faut éviter toute transformation possible de ceux-ci en dérivés du type 2.

Des bases ont été utilisées pour catalyser la réaction de transformation des éthers chlorhydriques en rubrène. Les résultats obtenus précédemment montrent que nous devons éliminer l'emploi des bases du type aniline. Celles-ci donnent des dérivés du type 1 dont les chlorhydrates sont bien susceptibles de donner du rubrène, mais dont la transformation en dérivés du type 2 se fait aisément. Les bases secondaires et surtout les bases tertiaires, qui ne peuvent fournir de produits subissant cette transformation, sont donc à utiliser de préférence.

Un autre fait nous permet d'améliorer les préparations de rubrène à partir des éthers chlorhydriques : par union de deux molécules d'éther chlorhydrique et perte d'une molécule de CHH , un corps chloré se forme, que nous avons appelé le corps chloré intermédiaire. Ce composé donne intégralement du rubrène par simple chauffage. Il y aura donc avantage, dans toute préparation de rubrène, à faciliter son apparition, c'est-à-dire comme nous l'avons vu au chapitre III, utiliser un chauffage à température peu élevée de l'éther chlorhydrique soit seul, soit mélangé à certaines bases (CO^3NaH , quinoléine, etc...).

D'une manière générale, la préparation des rubrènes pourra se faire en deux stades, de la façon suivante :

Premier stade. — Formation du corps chloré intermédiaire. On chauffera l'éther chlorhydrique avec la quan-

(1) Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et N. DRISCH, *C. R.*, t. 190, p. 548 (1930).

tité voulue d'un catalyseur comme CO^2NaH , quino-
léine, diéthylamine, etc..., à une température peu élevée,
à déterminer dans chaque cas.

Il faut, en effet, éviter d'employer une température
trop basse, car la formation du dérivé intermédiaire est
trop lente et l'éther chlorhydrique peut alors s'hydrolyser
en cours d'opération. Une température trop élevée ne
convient pas non plus, car alors la réaction s'emballe et
le catalyseur n'a plus qu'un effet limité. Une mise au point
est donc nécessaire pour chaque rubrène cherché.

Il faut noter que la température de décomposition et
la durée de chauffage dépendront, non seulement de
l'éther chlorhydrique étudié, mais aussi de la quantité de
matière utilisée.

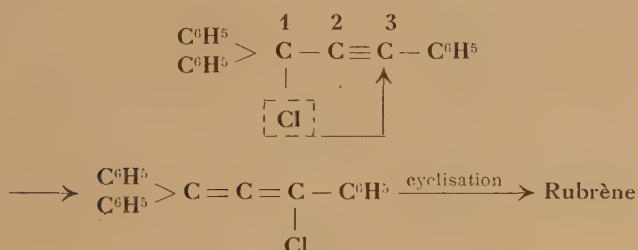
La réaction devra être soigneusement observée, elle sera
modérée dès que la grande quantité de chaleur dégagée par
la décomposition de l'éther chlorhydrique aura tendance
à élever la température du mélange en traitement.

*Deuxième stade. — Décomposition du corps chloré in-
termédiaire.* — L'opération précédente sera terminée dès
que la température du milieu n'aura plus tendance à
s'élever d'elle-même. On augmentera alors doucement le
chauffage pour atteindre une température de 100° - 130° ,
afin de transformer en rubrène le corps chloré formé en
cours du premier stade.

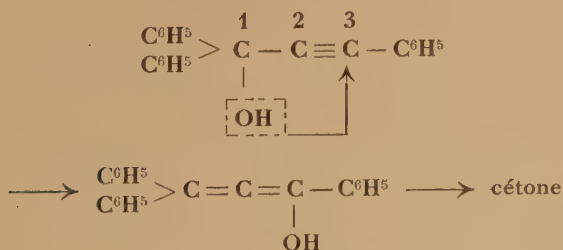
Dans certains cas, il sera possible d'isoler du rubrène
en opérant à froid, à la température du laboratoire. Il
suffira d'abandonner plusieurs mois, à elle-même, soit
une solution de l'éther chlorhydrique dans l'éther absolu,
soit une solution éthérée de ce même corps en présence
d'ammoniaque.

II. — L'étude des transformations possibles de la chaîne diarylaryléthylique conduit à quelques considérations sur le mode de formation des rubrènes à partir des éthers chlorhydriques.

Un mécanisme de cette transformation a été proposé par A. WILLEMART⁽¹⁾. Il consiste à admettre une migration préalable de 1 en 3 du Cl de l'éther chlorhydrique, avant cyclisation de la chaîne :



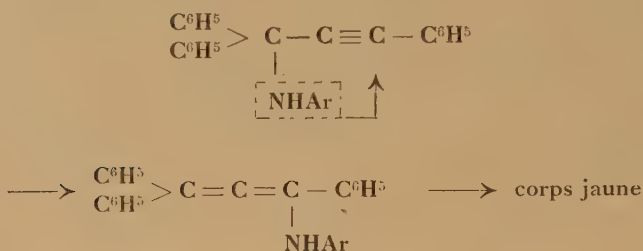
Cette migration était suggérée par celle du groupe OH, à laquelle revient le passage du carbinol à la cétone éthylénique correspondante :



Elle serait donc analogue à celle du groupe arylaminé

(1) A. WILLEMART, *Ann. de Chim.*, 10^e série, t. 12, p. 410, 1929.

que nous avons signalée, à propos de la transformation des dérivés blancs anilines en dérivés jaunes :



Nous avons proposé pour ces deux dernières migrations un mécanisme tenant compte du fait qu'elles ne se passent qu'en milieu acide: c'est par la formation transitoire d'un dérivé provenant de la fixation de ClH sur la triple liaison du corps initial, que s'effectue le passage d'un corps à l'autre. Or la transformation de l'éther chlorhydrique en rubrène s'effectue, elle aussi, en milieu fortement acide: ClH est libéré en grande quantité au cours de cette opération; il est logique de penser que cet acide, ici encore, joue un rôle important.

On constate, effectivement, quand on chauffe doucement l'éther chlorhydrique seul, à température peu élevée, que le dégagement de ClH ne se produit que tout à fait en fin d'opération. De plus, quand on opère à froid, en milieu anhydre, on peut isoler, comme nous l'avons dit, du rubrène et du corps chloré intermédiaire et l'on constate quand on arrête l'opération, que très peu d'acide est libéré. L'acide ClH se fixe donc certainement sur certains produits intermédiaires de la réaction.

Or, nous avons vu que l'éther chlorhydrique est susceptible de fixer ClH.

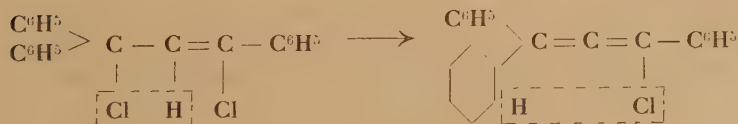
Si nous admettons le mécanisme de A. WILLEMART et la formation du rubrène à partir du corps allénique chloré, nous voyons que la migration du Cl admise par cet auteur rentre dans le cadre des deux transformations que nous avons étudiées. Il est possible que, là aussi, l'acide ClH se fixe d'abord sur la triple liaison de l'éther chlorhydrique :

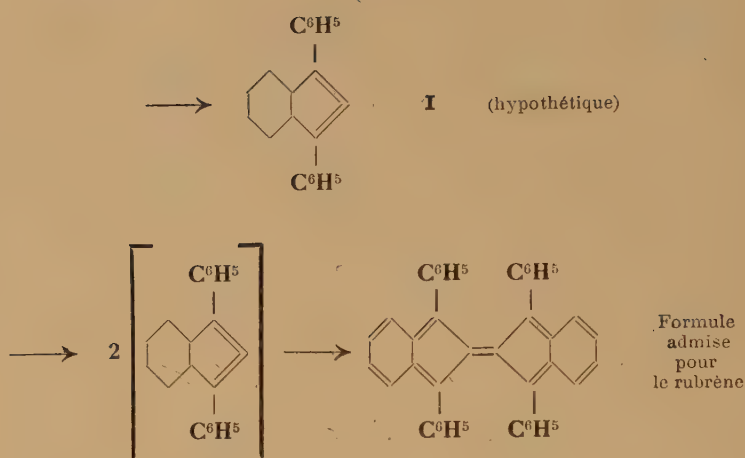


Les deux atomes de Cl et de H, liés aux carbonés 1 et 2, ont grande tendance à s'unir pour libérer ClH, comme le montrent les réactions que nous avons étudiées : par exemple, le passage aisé à la cétone éthylénique :



L'élimination de ClH entre ces deux atomes conduit alors au dérivé allénique qui, par cyclisation et doublement de la molécule, donne le rubrène comme l'indique A. WILLEMART :



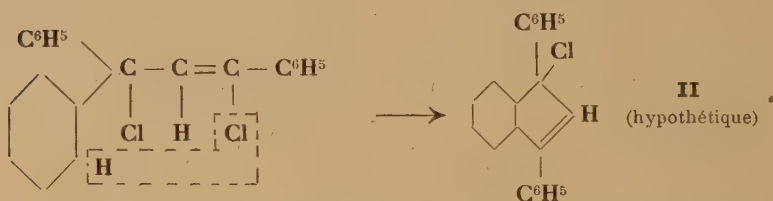


Un tel mécanisme rend compte de la possibilité de formation de corps chlorés à partir de l'éther chlorhydrique.

La formation normale de rubrène s'effectue à partir du corps dichloré par suite de deux opérations successives :

- 1° Elimination de ClH entre les deux carbones 1 et 2 ;
- 2° Cyclisation.

Il est très possible que cette cyclisation s'opère avant l'élimination de ClH



Ce corps chloré II, instable, par action sur le corps I ou par doublement, peut donner des corps encore chlorés ;

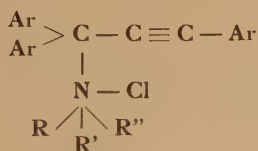
il est possible d'envisager, de cette façon, la formation des corps chlorés issus de l'éther chlorhydrique. Dans l'état actuel de la question nous ne pouvons guère préciser davantage.

III. — Le mécanisme de formation du rubrène en présence de bases est probablement analogue à celui que nous venons de suggérer.

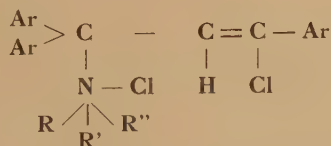
1° *Bases tertiaires.* — L'expérience montre qu'il ne faut pas employer un excès de base ⁽¹⁾ pour avoir du rubrène. La quantité à utiliser est toujours très inférieure à celle qui correspond à la molécule nécessaire pour saturer une molécule d'éther chlorhydrique.

Le milieu réactionnel reste acide, par suite du ClH libéré par l'éther chlorhydrique qui n'a pas réagi sur la base.

Toute la base se combine donc avec l'éther chlorhydrique pour donner un sel d'ammonium quaternaire :

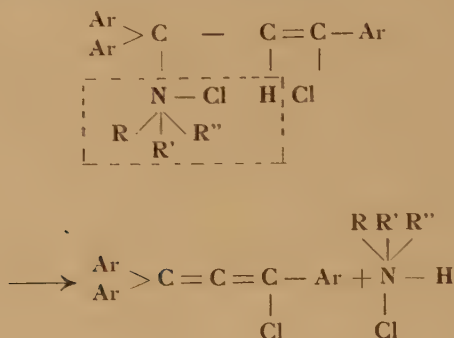


En milieu acide, la fixation de ClH peut se faire sur la triple liaison :



(1) Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et P. LOTTE, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. **47**, p. 216, (1930).

Par élimination de la molécule de chlorhydrate de base, le dérivé allénique se forme :

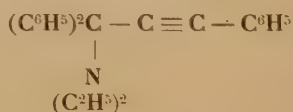


La formation de rubrène s'effectue alors suivant le mode indiqué.

L'amine régénérée entre à nouveau en réaction avec l'éther non transformé et la réaction se poursuit ainsi de proche en proche.

2° *Bases secondaires.* — L'étude de l'action de la diéthylamine montre l'influence qu'une base secondaire peut avoir sur la décomposition de l'éther chlorhydrique.

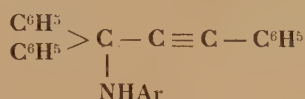
Nous avons constaté que le dérivé diéthylaminé



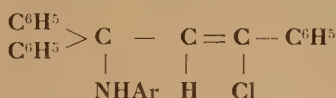
agissant sur l'éther chlorhydrique donne du dérivé chloré intermédiaire et du rubrène avec facilité.

Ce composé se présentant sous forme d'une base tertiaire, le mécanisme de transformation se ramène au précédent.

3° *Bases primaires.* — Les bases, comme l'aniline, donnent tout d'abord un dérivé du type



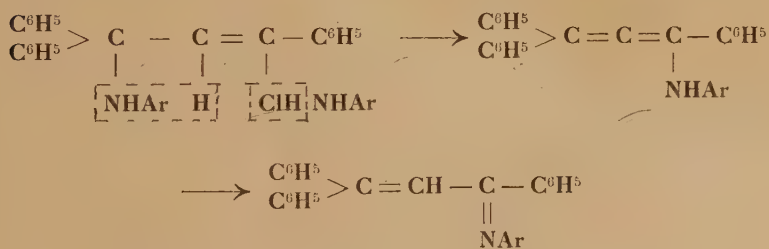
Nous avons constaté que ce composé, chauffé, ne se transforme pas, alors que son chlorhydrate peut, au contraire, donner du rubrène par chauffage. Le mécanisme de la décomposition peut alors être le suivant : ce chlorhydrate est dissociable par la chaleur, ClH libéré peut se fixer sur la triple liaison du dérivé arylé régénéré :



Plusieurs transformations se produisent alors :

Un départ de NH^2Ar peut s'effectuer, le corps allénique formé se transforme en rubrène suivant le mécanisme signalé ci-dessus.

Mais une réaction accessoire peut avoir lieu : c'est celle de ce dérivé chloré sur l'aniline et passage au corps jaune azoté :



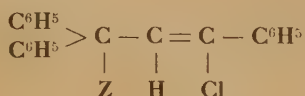
Le rendement en rubrène est donc diminué de ce

fait. Il peut même être nul si l'on opère en présence d'un grand excès d'aniline.

Les bases primaires ne devront donc pas être utilisées dans la préparation de cet hydrocarbure.

IV. — L'acide ClH jouant un rôle important dans la formation du rubrène à partir de l'éther chlorhydrique, nous pouvons nous demander si cet acide est indispensable pour réaliser une transformation analogue des autres dérivés de la chaîne diarylaryléthylique. Nous avons constaté, en effet, que les carbinols et leurs dérivés éthers-oxydes, éthers-sels, chauffés en présence de ClH, sont susceptibles de donner du rubrène, avec plus ou moins de facilité.

Il est possible que ces composés se transforment tout d'abord en éther chlorhydrique sous l'influence de l'acide, et tout revient alors à une simple décomposition de ce produit. Nous pouvons supposer aussi que l'acide ClH se fixe directement sur la triple liaison de ces corps, pour donner d'emblée un dérivé du type :

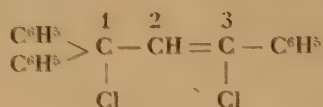


La perte du corps ZH et la cyclisation pourraient se faire de la même manière que le départ de ClH et la cyclisation dans le cas du chlorhydrate d'éther chlorhydrique ; l'enlèvement de la molécule HZ se faisant avec plus ou moins de facilité suivant la nature de celle-ci.

Mais la présence de ClH n'est pas obligatoire, pour réaliser la transformation de certains carbinols et de leurs dérivés en rubrène.

qui, après action de CO^2K^2 en milieu alcool et chauffage, donne du rubrène.

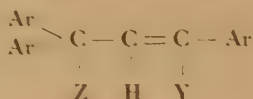
Aucun des corps intermédiaires de cette suite de réactions n'a pu être isolé par suite de leur instabilité. On sait, néanmoins, que les cétones éthyléniques α β , traitées par PCl_5 , peuvent donner des dérivés chlorés du type :



c'est un chlorhydrate d'éther chlorhydrique.

La formation du rubrène peut s'effectuer alors comme nous l'avons indiqué.

VI. — En conclusion, le premier stade de la transformation de la chaîne diarylaryléthylique en rubrène peut être la formation d'un corps du type éthylénique



La formation du rubrène s'effectue ensuite par élimination successive ou simultanée de HZ et de HY , puis doublement, suivant le schéma de A. WILLEMART.

La nature des radicaux Z et Y influe considérablement sur la suite de ces opérations : les éliminations de ZH et de YH pouvant s'effectuer de nombreuses façons ou même ne pas se faire du tout.

La cyclisation semble se produire aisément dans le cas où Y est un atome de Cl .

Le départ de ZH semble se faire facilement dans le cas où Z est un radical éther-oxyde, un reste d'amine tertiaire, etc...

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Étude des spectres d'absorption d'un certain nombre
de composés organiques.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 19 Mai 1931.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

C. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

